

**ELEKTRONENSPEKTROSKOPIE
DER VALENZZUSTÄNDE VON
ALKALIMETALL- UND
ALKALIOXIDOBERFLÄCHEN
MIT METASTABILEN EDELGASATOMEN**

**Bertram Woratschek
1986**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ELEKTRONENSPEKTROSKOPIE DER VALENZZUSTÄNDE VON
ALKALIMETALL- UND ALKALIOXIDOBERFLÄCHEN
MIT METASTABILEN EDELGASATOMEN

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Bertram Woratschek
aus Wegscheid
am 5.5.1986

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. G. Ertl
2. Prof. Dr. J. Küppers

Tag der mündlichen Prüfung: 27.5.1986

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1982 bis Mai 1986 am Institut für Physikalische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von Prof. Dr. G. Ertl und Prof. Dr. J. Küppers angefertigt

Herrn Prof. Dr. G. Ertl und Herrn Prof. Dr. J. Küppers bin ich für die Möglichkeit, auf diesem interessanten Gebiet arbeiten zu dürfen, ihre bereitwillige Hilfe bei allen auftretenden Problemen und die großzügige materielle Unterstützung zu sehr großem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. W. Sesselmann gilt mein besonderer Dank für seine ständige Hilfsbereitschaft, die vielen Diskussionen und Anregungen zu dieser Arbeit und die für mich sehr lehrreiche Zeit freundschaftlicher Zusammenarbeit.

Herrn Dipl. Phys. E. Ritter und Herrn Dipl. Phys. R. Hess danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei den Experimenten.

Herrn Dr. H. Conrad bin ich für die Betreuung in der Anfangsphase dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeitern des Instituts für die freundliche Arbeitsatmosphäre, insbesondere

Frau Dipl. Chem. M. Skottke für ihre bereitwillige Hilfe,

Herrn V. Sciuto für die Anfertigung sämtlicher Abbildungen,

Herrn H. Herz für seine zahlreichen Ideen zur Bewältigung vieler experimenteller Schwierigkeiten.

Für ihre unermüdliche Hilfe bei der Anfertigung dieser Arbeit möchte ich mich bei meiner Freundin Traudl ganz herzlich bedanken.

Nicht zuletzt danke ich Herrn Prof. Dr. H. Haberland von der Universität Freiburg i. Br. und seiner Gruppe für die hilfreiche Unterstützung bei den Experimenten.

Meinen Eltern

Denn was man messen kann, das existiert auch.

Max Planck

INHALTSVERZEICHNIS

0. ZUSAMMENFASSUNG	1
1. EINLEITUNG	6
2. EXPERIMENTELLE VORAUSSETZUNGEN	9
2.1. Die apparative Anordnung	10
2.2. Die Kalibrierung der Alkalimetall-Schicht- dicken	15
3. DIE WECHSELWIRKUNG METASTABILER EDELGASATOME MIT FESTKÖRPEROBERFLÄCHEN	18
3.1. Die Abregung metastabiler Edelgasatome an sauberen Metalloberflächen	21
3.1.1. Der AD-Prozeß an Alkalimetalloberflä- chen: Vergleich von UPS und MDS	25
3.1.2. Resonanzionisation und Augerneutrali- sation metastabiler Edelgasatome	34
3.2. Die Abregung metastabiler Edelgasatome an Isolatoroberflächen	44
3.3. Die Abregung metastabiler Edelgasatome an molekularen Adsorbaten	46
3.4. Der Transformationsprozeß von Singulett-He [*] zu Triplett-He [*] an Alkalimetalloberflächen	53

4.	SAUBERE ALKALIMETALLOBERFLÄCHEN	64
4.1.	Untersuchung von Alkalimetallmultilagen	65
4.1.1.	MD- und UP-Spektren von Alkalimetall- multilagen	65
4.1.2.	Der AD-Prozeß als Tunnelübergang eines Elektrons durch eine rechtecki- ge Potentialbarriere	75
4.1.2.1.	Der Abstand der Augerabre- gung	87
4.1.2.2.	Die Übergangsrate für den Konversionsprozeß von $^1\text{SHe}^*$ - zu $^3\text{SHe}^*$ -Atomen	91
4.2.	Untersuchung von Alkalimetall-Monolagen	96
4.3.	Bedeckungsgradabhängige Variation der Beset- zung des 4s-Valenzorbitals von Kalium	101
4.4.	Zusammenfassung	114
5.	ADSORPTION VON SAUERSTOFF UND KOHLENMONOXID AUF ALKALIMETALLSCHICHTEN	116
5.1.	Sauerstoffverbindungen des Cäsiums	117
5.2.	Adsorption von Sauerstoff auf Cäsiumober- flächen: Einfluß auf den Transformationspro- zeß von Singulett- He^* zu Triplett- He^*	122
5.2.1.	Adsorption von Sauerstoff auf einer Cs-Monolage	122
5.2.2.	Adsorption von Sauerstoff auf einer Cs-Multilage	138

5.2.3.	Die Adsorptionseigenschaften von Sauerstoff auf Cäsium: Vergleich der Oxidation von Monolage und Multilage	150
5.2.4.	Zusammenfassung	183
5.3.	Adsorption von Sauerstoff auf Cäsiumoberflächen: Untersuchung der Oxidation mit UP- und Ne [*] -Spektroskopie	185
5.3.1.	Adsorption von Sauerstoff auf einer Cs-Multilage	190
5.3.1.1.	Ergebnisse mit UPS und MDS	190
5.3.1.2.	Identifizierung der Sauerstoffspezies	208
5.3.1.3.	Der Mechanismus der Oxidation	226
5.3.1.4.	Rumpfniveaus des Cäsiums	233
5.3.1.5.	Austrittsarbeitsänderung und Elektronenausbeute	238
5.3.1.6.	Zusammenfassung	244
5.3.2.	Adsorption von Sauerstoff auf einer Cs-Monolage	247
5.4.	Adsorption von Sauerstoff und Kohlenmonoxid auf Kaliumoberflächen	262
5.4.1.	Adsorption von Sauerstoff	262
5.4.2.	Adsorption von Kohlenmonoxid	277
5.4.3.	Zusammenfassung	285

6.	LITERATURVERZEICHNIS	286
----	----------------------	-----

0. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit handelt von der Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Alkalimetall- und Alkalioxidoberflächen. Als Analysemethode wurde in erster Linie die Elektronenspektroskopie durch Abregung metastabiler Edelgasatome (MDS) angewandt, die eine selektive Untersuchung der Valenzzustände der äußersten Atomlage erlaubt. Die Abregung der metastabilen Atome unter Elektronenemission vollzieht sich an Alkalimetalloberflächen in einem einstufigen Augerprozeß (AD-Prozeß), der direkt vergleichbar ist mit dem Ionisationsprozeß, welcher der Photoelektronenspektroskopie (UPS) zugrunde liegt. UPS liefert eine über mehrere Atomlagen gemittelte Information über die elektronische Struktur von Festkörpern im Bereich der obersten Atomlagen, untersucht also in erster Linie Volumenzustände. Daher ermöglicht eine kombinierte Anwendung von MDS und UPS die unterschiedlichen Eigenschaften von Volumen und äußerster Atomlage aufzuschlüsseln. Dies ist in dieser Arbeit vor allem im Hinblick auf die Festkörperreaktion von Alkalimetallschichten mit Sauerstoff interessant.

Der hohe Wirkungsquerschnitt metastabiler Edelgasatome für die Ionisation von s-Zuständen erlaubt nicht nur die spektroskopische Untersuchung der lokalen Oberflächenzustandsdichte (SDOS) metallischer Alkali-Schich-

ten, sondern auch der Valenzzustände chemisorbierter Alkalimetallatome. Mit MDS konnte daher zum ersten Mal gezeigt werden, daß auf Metalloberflächen adsorbierte Alkalimetallatome nicht vollständig ionisiert sind und damit eine schon seit längerer Zeit existierende theoretische Vorhersage experimentell bestätigt werden. Zudem kann der Übergang vom chemisorbierten in den metallischen Zustand bei einer Erhöhung des Alkalimetall-Bedeckungsgrades mit MDS spektroskopisch verfolgt werden.

Die Untersuchung der Valenzbandemission metallischer Alkali-Schichten ergibt eine Abweichung vom charakteristischen $\sqrt{E}$ -Verhalten des freien Elektronengases. Mit einem einfachen Modell, das auf der Vorstellung basiert, daß die MD-Spektren im wesentlichen durch den exponentiellen Abfall der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit vor der Metalloberfläche bestimmt sind, kann diese Abweichung verstanden werden. Das Modell beschreibt die experimentellen Elektronenenergieverteilungen außergewöhnlich gut und erlaubt zudem, den Abstand vor der Oberfläche zu bestimmen, bei dem der AD-Prozeß mit maximaler Wahrscheinlichkeit abläuft. Die Abstandswerte liegen für die verschiedenen Alkalimetallschichten (Li, Na, K, Rb, Cs) im Bereich von 3 Å - 5 Å. Dadurch wird deutlich, daß mit MDS nicht direkt ein Abbild der SDOS wiedergegeben wird, sondern der

langreichweitige Anteil der SDOS untersucht wird. MD-Spektren enthalten die SDOS so, wie sie von einem Gasatom, das sich der Oberfläche nähert, "gesehen" wird. Über diesen Anteil der SDOS läuft im wesentlichen der Chemisorptionsprozeß an Oberflächen ab.

Die Wechselwirkung von Alkalimetalloberflächen mit Singulett-He^{*}-Atomen führt mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer Konversion der Singulett- in die Triplettkonfiguration, bevor der AD-Prozeß abläuft. Voraussetzung für den Ablauf dieses Konversionsprozesses ist die Gegenwart von hohen Dichten besetzter und unbesetzter Zustände an der Oberfläche. Die Übergangsrate für den Konversionsprozeß kann mit Hilfe des obigen Modells zu 10^{14} s^{-1} abgeschätzt werden. Durch Sauerstoffadsorption auf Cs-Monolagen kann gezeigt werden, daß diese Übergangsrate empfindlich auf die adsorbatinduzierte lokale Variation der SDOS reagiert. Dies eröffnet die Möglichkeit, den Konversionsprozeß als zusätzliche "Sonde" zur Analyse von Festkörperoberflächen einzusetzen. So können Informationen über die Adsorptionscharakteristik von Sauerstoff auf Alkalimetallschichten gewonnen werden. Beispielsweise kann gezeigt werden, daß Sauerstoff auf Cs-Monolagen in einer offenen Struktur, auf vorbelegten Cs-Multilagen aber unter Inselbildung adsorbiert.

Auch sonst zeigen Cs-Monolagen und metallische Cs-Filme eine unterschiedliche Reaktion mit Sauerstoff. Im Falle der Cs-Monolage wird Sauerstoff bereits bei kleinsten Belegungen bevorzugt an der obersten Atomlage adsorbiert. Sobald die Cs-Schicht mit Sauerstoff gesättigt ist, wird auch die Substratunterlage oxidiert. Die Reaktion mit Sauerstoff führt zu einer Kontraktion der Schicht und (bei 300 K) wahrscheinlich zu einer Desorption von Cäsiumoxid. Die Elektronenspektren der obersten Atomlage zeigen deutlich zunächst den metallischen Charakter der Monolage, dann die sukzessive Oxidation der Cs-Schicht und letztlich die Reaktion der Kupferoberfläche mit Sauerstoff.

Im Gegensatz zur Monolage diffundiert bei kompaktem Cäsium Sauerstoff zunächst unter Bildung von Cs-Suboxiden unter die äußerste Atomlage. Sobald eine Schicht Cs_{11}O_3 ausgebildet ist, wird ein kleiner Teil des angebotenen Sauerstoffs unter Inselbildung auch an der Oberfläche adsorbiert. Jedoch ist die Reaktion mit Sauerstoff weiterhin zunächst auf die Atomlagen unterhalb der Oberfläche beschränkt. Die verschiedenen Oxidationsstufen können mit UPS bestimmt werden. Der Reaktionsverlauf folgt im wesentlichen dem Cs/O-Phasendiagramm. Mit Hilfe von MDS können die Besonderheiten der Festkörperreaktion von Cäsium und Sauerstoff demonstriert werden. So zeigt sich, daß die oberste Atom-

lage bis zur Sättigung des Volumens mit Sauerstoff metallisch bleibt. Der Verlauf der Oxidationsreaktion hängt von der Dicke der Cs-Schicht ab. Die oberste Atomlage reagiert in jedem Fall erst nach Sättigung des Volumens mit Sauerstoff. Dies zeigt, daß die Oberflächenreaktion bei der Oxidation von Cs-Multischichten von der Volumenreaktion diktiert wird. Die für die Oxidation von Cäsium charakteristische Austrittsarbeitserniedrigung läßt sich aufgrund der Lokalisierung der Sauerstoffspezies unterhalb der Oberfläche im Rahmen des Dipolmodells verstehen.

Sowohl die Reaktion von Sauerstoff, wie auch die Reaktion von CO mit 1 bis 2 Atomlagen dicken metallischen Kaliumschichten führt zur Bildung von atomarem Sauerstoff. Dies zeigt, daß die Wechselwirkung einer metallischen Kaliumschicht mit Kohlenmonoxid zur Dissoziation von CO führt. Im Gegensatz zur Cs-Monolage reagiert im Falle von Kalium zunächst bevorzugt die Substratunterlage mit Sauerstoff.

1. EINLEITUNG

Elektronisch angeregte, metastabile Edelgasatome relaxieren durch die Wechselwirkung mit Festkörperoberflächen mit einer Wahrscheinlichkeit nahe eins in den Grundzustand. Die Abregung ist mit der Emission von Elektronen verbunden, deren Energie- und Winkelverteilung spektroskopisch untersucht werden kann. Auf dieser Grundlage beruht die "Elektronenspektroskopie durch Abregung metastabiler Edelgasatome", MDS (Metastable Deexcitation Spectroscopy) die seit der systematischen Untersuchung der Abregungsprozesse /1,2/ sinnvoll als Oberflächenanalysenmethode eingesetzt werden kann /1-29/. Der Vorteil von MDS liegt in der extremen Oberflächenempfindlichkeit. Die verwendeten Atomstrahlen enthalten metastabile Atome mit thermischer kinetischer Energie (etwa 60 meV bis 100 meV), sodaß diese Methode zerstörungsfrei arbeitet. Die metastabilen Atome werden quasi als "Träger" potentieller Energie benutzt und können nicht in die Oberfläche eindringen. Daher erfolgt die Wechselwirkung mit der Oberfläche an der Grenzfläche zwischen Gasphase und Festkörper. Die Verteilung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen enthält ein Abbild der lokalen Oberflächenzustandsdichte (SDOS), frei von Volumenbeiträgen. Die Kenntnis der SDOS ist von fundamentaler Bedeutung für

das Verständnis der chemischen Bindung zwischen einem Atom oder Molekül und einer Festkörperoberfläche.

Die Untersuchung von Alkalimetalloberflächen mit MDS ist aus vielerlei Gründen interessant. Alkalimetalle sind die einfachsten Metalle. Die Valenzelektronen (s-Elektronen) lassen sich sehr gut durch ein freies Elektronengas beschreiben. Daher ist eine theoretische Behandlung weniger kompliziert als bei den übrigen Metallen. Sie besitzen zusammen mit ihren Oxiden eine enorme technische Bedeutung z.B. bei wichtigen katalytischen Reaktionen /30-33/, bei der Verwendung in Spannungsquellen /34/ sowie bei der Herstellung von Photokathoden /35-39/. MDS ist besonders gut geeignet für die Untersuchung von Alkalimetallen, da metastabile Edelgasatome einen hohen Wirkungsquerschnitt für die Ionisation von s-Zustände besitzen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die elektronischen Eigenschaften von Alkalimetallschichten unterschiedlicher Dicke sowie deren Reaktion mit Sauerstoff und Kohlenmonoxid untersucht. Als Substratunterlage diente die Cu(110)-Oberfläche. In Kapitel 2 sind die Grundlagen für die Präparation eines Atomstrahls metastabiler Edelgasatome, sowie experimentelle Einzelheiten, die für den Meßvorgang wichtig sind, kurz skizziert. In Kapitel 3 sind die möglichen Abregungsmechanismen meta-

stabiler Edelgasatome an Festkörperoberflächen und wichtige Grundlagen für die Diskussion der Ergebnisse in den folgenden Kapiteln zusammengestellt. Die experimentellen Ergebnisse über die lokale Zustandsdichte im Bereich der äußersten Atomlage sauberer Alkalimetallschichten enthält Kapitel 4. Es wurde sowohl die elektronische Struktur der obersten Atomlagen dicker Alkalimetallschichten wie auch die Valenzzustände von Alkalimetallatomen unter dem Einfluß der Chemisorptionsbindung im Bereich niedriger Bedeckungen untersucht. In Kapitel 5 sind die Ergebnisse der Reaktion von Cäsium- und Kaliumschichten mit Sauerstoff, sowie der Reaktion einer Kaliumschicht mit Kohlenmonoxid zusammengestellt. Eine Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse ist an den Anfang gestellt.

2. EXPERIMENTELLE VORAUSSETZUNGEN

Die Lebensdauern der elektronisch angeregten Zustände von metastabilen Edelgasatomen sind größer als 10^{-2} s (Tabelle 9), da Übergänge in den Grundzustand nach den elektrischen Dipolauswählregeln verboten sind. Daher kann ein Atomstrahl präpariert werden, der in Form der Anregungsenergie der metastabilen Atome potentielle Energie gespeichert enthält, die erst beim Stoßprozeß mit der Festkörperoberfläche frei wird. Die apparative Anordnung, mit der die in dieser Arbeit

Zustand	Anregungsenergie (eV)	Ionisationspotential (eV)	Lebensdauer (sec)
He $1s_0(1s^2)$	0.0	24.580	
$3s_1(1s2s)$	19.820	4.768	4.2×10^3
$1s_0(1s2s)$	20.616	3.972	2.0×10^{-2}
Ne $1s_0(2p^6)$	0.0	21.559	
$3p_2(2p^5 3s)$	16.619	4.946	24.4
Ar $1s_0(3p^6)$	0.0	15.755	
$3p_2(3p^5 4s)$	11.548	4.211	55.9

Tabelle 9. Einige Eigenschaften von Edelgasatomen im Grundzustand und im angeregten metastabilen Zustand.

vorgestellten Untersuchungen an Alkalimetalloberflächen durchgeführt wurden, erlaubt die Präparation eines Atomstrahls, in dem die Teilchen in einer gerichteten Verteilung mit hinreichender Intensität an metastabilen Atomen (etwa 10^7 s^{-1}) erzeugt werden können. Sie wurde bereits mehrfach ausführlich beschrieben /7,15-19/. Daher soll in dieser Arbeit nur kurz darauf eingegangen werden.

2.1. Die apparative Anordnung

Die apparative Anordnung besteht aus zwei selbstständigen Vakuumsystemen, einem in Hochvakuumtechnik gebauten Strahlsystem /40/ für die Erzeugung und Präparation der metastabilen Edelgasatome (Abbildung 11.1), und einer Ultrahochvakuumkammer, in der die Untersuchungen durchgeführt wurden (Abbildung 11.2). Die Ultrahochvakuumkammer ist durch ein Ganzmetalldurchgangsventil mit dem Strahlsystem verbunden.

Das Strahlsystem (Abbildung 11.1) besteht aus drei separat gepumpten Kammern, der Expansionskammer (2), der Anregungskammer (3) und der Pufferstufe (4). Die Pufferstufe (4) bildet den Übergang zum Ultrahochvakuumteil und verhindert das Eindringen von Restgas in die UHV-Kammer. Das Edelgas expandiert durch eine Düse

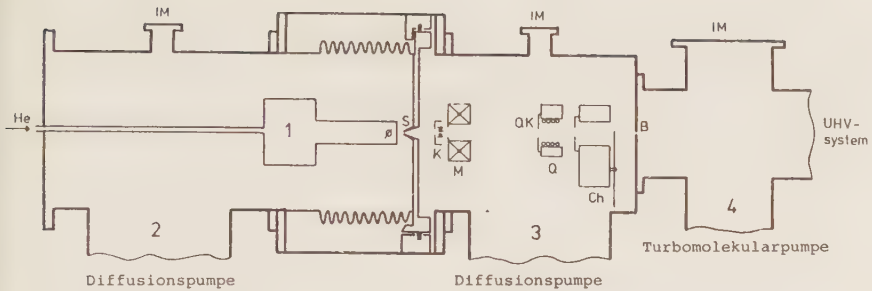
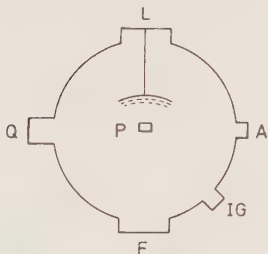


Abb.41. Schematische Darstellung der Strahlquelle.

- | | | |
|---|--|---------------------------------|
| 1 DÜSENQUELLE
$\phi = 12-40 \mu\text{m}$ | 3 ANREGUNGSKAMMER
K Kathode
M Magnet + Anodengitter
Q Quenchlampe
QK Kondensator
Ch Chopper | 4 PUFFERSTUFE
B Strahlblende |
| 2 EXPANSIONSKAMMER
S Skimmer | | |

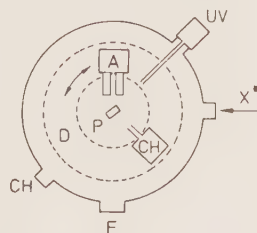
Abbildung 11.1. Strahlquelle für metastabile Atome.

OBERE MESSEBENE



- | | |
|----|--------------------------------|
| L | LEED-OPTIK |
| A | AUGER-KANONE |
| IG | IONENKANONE |
| F | SICHTFENSTER |
| Q | QUADRUPOLE-MASSEN-SPEKTROMETER |
| P | PROBE |

UNTERE MESSEBENE



- | | |
|----|------------------------------|
| UV | UV-LAMPE |
| X* | METASTABILENSTRAHL |
| F | SICHTFENSTER |
| D | DREHTELLER |
| A | ELEKTRONENENERGIE-ANALYSATOR |
| CH | CHANNELTRON |
| P | PROBE |

Abbildung 11.2. Meßebenen der Ultrahochvakuumkammer.

(Durchmesser 20 - 50 μm) aus Stufe (1) in Stufe (2) und wird durch einen Skimmer (5) als axialer, nahezu monoenergetischer Strahl hoher Intensität in die Anregungskammer (3) geführt. Die Grundzustandsatome werden durch Elektronenstoß in den metastabilen Zustand angeregt. Als Elektronenquelle dient eine kreisförmig den Strahl umgebende Wolframwendel (K), aus der Elektronen durch ohmsche Heizung emittiert und in Strahlrichtung beschleunigt werden. Durch einen Magneten (M) werden die Elektronen auf die Strahlachse fokussiert, wodurch die Stoßwahrscheinlichkeit und damit die Ausbeute an metastabilen Atomen erhöht wird. Durch eine positive Blende am Magneten (M) werden die Elektronen nach der Anregung wieder aus dem Strahl entfernt. Der Strahl durchläuft anschließend ein hohes inhomogenes elektrisches Feld, durch das bei der Anregung ebenfalls erzeugte Ionen und Atome in hochangeregten Zuständen aus dem Strahl entfernt werden. Durch die abschließende Blende (B) wird der Durchmesser des Strahls auf etwa 2.5 mm an der Probenoberfläche in der UHV-Kammer begrenzt. Metastabile He^* -Atome treten sowohl im Triplettzustand ($^3\text{He}^*$) als auch im Singulettzustand ($^1\text{He}^*$) auf, mit einer Differenz der Anregungsenergie von 0.8 eV (Tabelle 9). Bei einer kinetischen Energie der anregenden Elektronen von 240 eV enthält der Strahl mehr als 90 % $^1\text{He}^*$ -Atome. Eine Reduktion der Beschleunigungsspannung erhöht die Wahrscheinlichkeit für die

Erzeugung von $^3\text{SHe}^*$ -Atomen. Durch eine im Strahlengang angebrachte Quenchlampe (Q) kann die Singulett-Spezies unterdrückt werden. Auf diese Weise können die Bedingungen so gewählt werden, daß der Strahl im wesentlichen entweder die Singulett- oder die Triplettkonfiguration enthält.

Die UHV-Kammer ist aus Platzgründen in zwei Meßebenen unterteilt. Beide sind in Abbildung 11.2 schematisch dargestellt. Die Probe ist zentral in der Kammer an einem Manipulator angebracht und kann bezüglich dreier senkrechter Achsen gedreht und in x-y Richtung bewegt werden. Die Probe kann mit flüssigem Stickstoff auf bis zu 140 K gekühlt werden. Die Heizung der Probe erfolgt direkt über die Probenhalterung. Durch ein hydraulisches Hubsystem kann die Probe zwischen den beiden Meßebenen transportiert werden. Die obere Meßebene (Abbildung 11.2) dient zur Präparation und Analyse der Oberfläche. Sie enthält ein Quadrupolmassenspektrometer, das zur Restgasanalyse und für die thermische Desorptionsspektroskopie dient, eine LEED-Optik, eine Elektronenkanone für die Augerspektroskopie und eine Ionenkanone zur Präparation der Oberflächen durch Beschuß mit Ar^+ -Ionen. Die hier aufgezählten Methoden sind Standardmethoden der Oberflächenphysik und sind in ausführlichen Monographien beschrieben /41,42/. Zur Belegung der Probe mit Alkalimetallschichten sind eben-

falls in der oberen Meßebeine zum Mittelpunkt weisend Alkalimetallquellen der Firma SAES-Getters /43/ angebracht. Der Abstand zwischen Probe und Alkalimetallquelle kann durch Schwenken der Probe zwischen 0.5 und 5 cm variiert werden.

Die untere Ebene der UHV-Kammer (Abbildung 11.2) liegt auf dem Niveau des einfallenden Strahls. Sie dient zur Durchführung der Messungen mit metastabilen Atomen und UV-Photonen. Die UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) ist ebenfalls eine Standardmethode /41,44,45/ und liefert wichtige ergänzende Information zu MDS-Daten. Kapitel 3.1.1 enthält einen Vergleich von UP- und MD-Spektren soweit dies für die vorliegende Arbeit wichtig ist. Die HeI-Resonanzlinie liegt bei 21.2 eV, die He^{*}-Anregungsenergie bei 20.6 bzw. 19.8 eV (Tabelle 11.1), sodaß in beiden Fällen eine ähnliche Energiemenge zur Verfügung steht. Zum Nachweis der emittierten Elektronen dient ein kommerzieller Halbkugelanalysator /18,41/, der auf einem Drehteller montiert ist, sodaß die Messungen auch winkelaufgelöst durchgeführt werden können. Die Auflösung des Analysators wurde zu 300 meV bei einer Transmissionsenergie von 20 eV für die zu analysierenden Elektronen gewählt. Zur Analyse der Valenzbandemission der Alkalimetalle in Kapitel 4 wurde die Auflösung auf 150 meV erhöht bei einer Transmissionsenergie von 5 eV. Magnetische Felder werden durch

eine Anordnung dreier orthogonaler Helmholtz-Spulen kompensiert. Die experimentelle Anordnung ermöglicht winkel- und energieaufgelöste Messungen der emittierten Elektronen, die entweder durch einen UV-Photoionisationsprozeß oder durch Abregung metastabiler Edelgasatome an Oberflächen erzeugt werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten MD-Spektren wurden bei einem Einfallswinkel der metastabilen Atome von 10° zur Flächennormalen und einem Elektronenemissionswinkel von 5° aufgenommen. Die UP-Spektren wurden für einen Einfallswinkel von 45° bestimmt bei senkrechter Elektronenemission. Der Basisdruck in der UHV-Kammer betrug 5×10^{-11} Torr. MD-Spektren zeigen, daß die Alkalimetallschichten bei diesem Basisdruck etwa 2 Stunden von Kontamination aus dem Restgas freigehalten werden können. Die durchschnittliche Aufnahmezeit für ein MD-Spektrum einer Alkalimetallschicht lag bei ca. 8 Minuten.

2.2. Die Kalibrierung der Alkalimetall-Schichtdicken

Die Entfernung der Alkalimetallquellen /43/ von der Oberfläche betrug bei der Bedampfung etwa 2 cm, der Heizstrom der Quelle 6 A. Zur Erzeugung der Multilagen wurde die Cu(110)-Oberfläche auf 140 K gekühlt. Die

Aufdampfzeit lag zwischen 45 und 60 Minuten. Nach einer Aufdampfzeit von 15 min war im UP-Spektrum keine Elektronenemission mehr aus der Substratunterlage zu beobachten, sodaß die Schichtdicke mindestens 3 Atomlagen entsprach. Da die Aufdampfrate in etwa eine lineare Funktion der Aufdampfzeit ist /43/, sollte die Alkalimetallschicht nach 45 bis 60 Minuten Aufdampfzeit mindestens aus etwa 10 Atomlagen bestehen.

Die Einstellung der Monolagen erfolgte auf unterschiedliche Weise. Cs bildet bei Raumtemperatur keine Multischichten /46/. Dasselbe gilt für Rb, da im MD-Spektrum einer bei Raumtemperatur aufgedampften Schicht die für Multilagen typischen Emissionsmaxima in den UP- bzw. MD-Spektren fehlen (Kapitel 4.1.1). Daher wurde zur Herstellung der Monolagen von Rb und Cs die Cu-Oberfläche ca. 15 min bei Raumtemperatur bedampft. Zur Kalibrierung der Kalium- und Natriummonolagen wurde anhand thermischer Desorptionsspektren zunächst die Temperatur bestimmt, bei der die Multilagensdesorption abgeschlossen ist. Für K ist dies der Fall bei 350 K, für Na bei 450 K. Zur Einstellung der Monolagen wurde nach einer Aufdampfzeit von ca. 15 min die Probe bis zur entsprechenden Desorptionstemperatur hochgeheizt.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Austrittsarbeit vom K-Bedeckungsgrad (der Bedeckungsgrad ist definiert als das Verhältnis der pro Flächeneinheit adsorbierten Teilchen zur Anzahl der pro Flächeneinheit vorhandenen Oberflächenatome) wurde zunächst das Augerpeakverhältnis $y = K(252 \text{ eV})/\text{Cu}(60 \text{ eV})$ bestimmt und der Bedeckungsgrad in Anlehnung an Referenz /46/ kalibriert: Die Anzahl der Cu-Atome der (110)-Oberfläche beträgt $1.09 \times 10^{15} \text{ Atome cm}^{-2}$. Eine dicht gepackte K-Schicht (Metallradius = $2.26 \text{ \AA}$) auf dieser Oberfläche besteht aus $5.65 \times 10^{14} \text{ Atomen cm}^{-2}$. Dies entspricht $\theta = 0.52$ für die K-Monolage. Nach Berechnungen von Lang /47/ tritt das Minimum der für die Alkalimetalladsorption charakteristischen Austrittsarbeitskurve (siehe Kapitel 4.3) bei einer K-Bedeckung auf, die einer halben Monolage entspricht, also bei $\theta = 0.26$. Diese Bestimmung von θ ist mit einem Fehler von etwa $\pm 20 \%$ behaftet. Dies hat auf die in Kapitel 4.3 gezogenen Schlüsse jedoch keinen Einfluß. Die Austrittsarbeit der Oberfläche wurde aus der Breite des UP-Spektrums bestimmt (Kapitel 3.1.1).

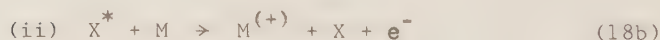
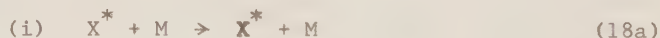
3. DIE WECHSELWIRKUNG METASTABILER EDELGASATOME MIT FESTKÖRPEROBERFLÄCHEN

Die Ergebnisse der letzten Jahre schufen ein klares Bild über die Wechselwirkung metastabiler Edelgasatome mit Festkörperoberflächen /1,2,4-6,10,12,21,23/. Prinzipiell sind für den Stoßprozeß eines metastabilen Atoms mit der Oberfläche zwei Reaktionskanäle denkbar:

(i) Streuung des metastabilen Atoms (X^*) im elektronisch angeregten Zustand.

(ii) Elektronische Abregung des metastabilen Atoms (X^*) an der Oberfläche unter Elektronenemission.

Beide Prozesse lassen sich formal durch folgende Reaktionsgleichungen zusammenfassen:

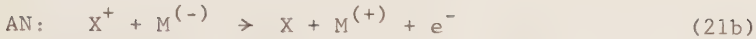
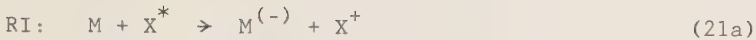


Da die Eindringtiefe der primären Teilchen vernachlässigbar klein ist, erhält man in beiden Fällen selektiv Informationen über die oberste Atomlage. Die Anforderungen, die man an eine Methode zur experimentellen Untersuchung von Festkörperoberflächen stellen muß,

sind also in Bezug auf die Oberflächenempfindlichkeit in idealer Weise erfüllt. Nach der Art des detektierten Teilchens (fett gedruckt in den Gleichungen 18a und 18b) kann entweder der Anteil der rückgestreuten Teilchen (Gleichung 18a) oder die Verteilung der kinetischen Energie der durch Abregung von X^* emittierten Elektronen (Gleichung 18b) untersucht werden. Bei der Streuung metastabiler Atome an Oberflächen (Gleichung 18a) muß die Dauer der Wechselwirkung mit der Oberfläche während der Streuung im Rahmen der Zeitskala der elektronischen Abregungsprozesse liegen, weil eine wesentlich längere Zeitdauer zu einer Abregung der metastabilen Atome führt. Im Gegensatz zur Streuung von Grundzustandsteilchen an Oberflächen /48/ spielen daher Adsorptions-Desorptions Vorgänge bei der Streuung metastabiler Atome keine Rolle. Somit ermöglicht die Messung (elektronisch) elastisch gestreuter metastabiler Atome die Untersuchung der Stoßdynamik stark wechselwirkender Teilchen mit Oberflächen auf der Zeitskala elektronischer Übergangsraten, also genau der elementaren Prozesse, die für das Verständnis der Adsorption wesentlich sind /8,9,16,17/. Messungen der Rückstreuraten metastabiler Atome /8,9,16,17,21/ führten jedoch zu dem Ergebnis, daß die Wahrscheinlichkeit für die elektronische Abregung bei der Wechselwirkung mit Oberflächen sehr nahe bei eins liegt. Aus diesem Grund spielt die Streuung bei der Analyse von Festkörperoberflächen

mit metastabilen Atomen eine untergeordnete Rolle. In dieser Arbeit wird nicht weiter darauf eingegangen.

Durch die elektronische Abregung metastabiler Atome an der Oberfläche (Gleichung 18b) werden Elektronen emittiert, deren Energie- und Winkelverteilung Informationen über die elektronische Struktur im Bereich der äußersten Atomlage enthält. Analog zur Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) beruht MDS auf der Ionisation von Valenzzuständen im Bereich der Oberfläche und liefert ein Abbild der besetzten elektronischen Zustandsdichte. Der wesentliche Unterschied besteht jedoch darin, daß MDS keine Volumenbeiträge enthält, während diese bei UPS nicht vollständig absepariert werden können. Elektronenemission bei MDS kann in Abhängigkeit der Oberflächeneigenschaften über zwei unterschiedliche Ionisationsmechanismen ablaufen. Entweder dominiert ein einstufiger Prozeß, der bereits in Gleichung 18b wiedergegeben ist und nach dem niederländischen Physiker F.M. Penning /49/ als Penningionisation oder auch als AD-Prozeß (AD = Auger Deexcitation) bezeichnet wird; oder es dominiert ein zweistufiger Übergang bei dem zunächst X^* ionisiert (RI = Resonanz - Ionisation) und dann über einen Augerprozeß neutralisiert wird (AN = Auger - Neutralisation). Die formale Reaktionsgleichung für diesen zweiten Prozeß lautet:



Diese Abregungsprozesse sollen im folgenden näher erläutert werden.

3.1. Die Abregung metastabiler Edelgasatome an sauberen Metalloberflächen

An Metalloberflächen existiert im Energiebereich unter dem Vakuumniveau ein Kontinuum unbesetzter Zustände, die im Grundzustand des Systems nicht besetzt sind. Besetzte und unbesetzte Zustände des Leitungsbandes sind durch das Fermi-niveau gegeneinander abgegrenzt. Die energetische Lage des Fermi-niveaus ist durch die Austrittsarbeit ϕ der Oberfläche gegeben. MDS-Ergebnisse bei der Untersuchung sauberer Metalloberflächen ergaben, daß ϕ , sowie das effektive Ionisationspotential des metastabilen Atoms vor der Oberfläche $IP(X^{*-}OF)$, die entscheidenden Größen dafür sind, über welchen Prozeß das metastabile Atom abgeregt wird /2,5,6/.

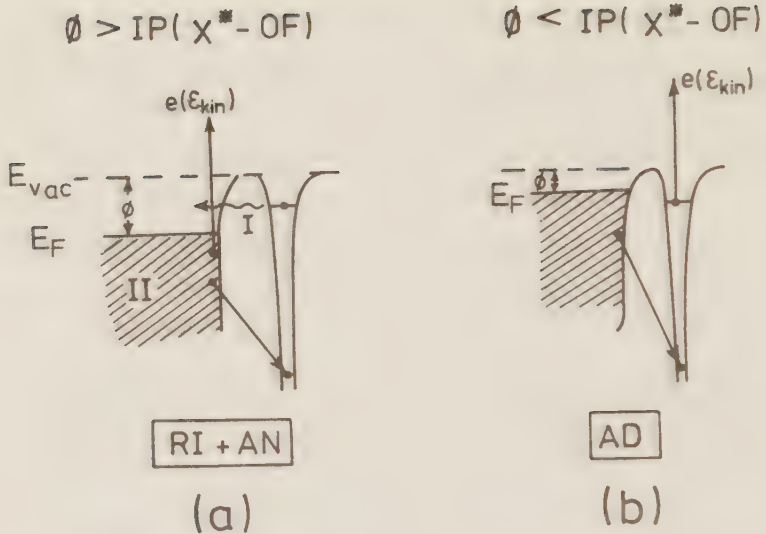


Abbildung 22. Abregungsmechanismen metastabiler Atome (X^*) an Oberflächen. $IP(X^* - OF)$ bezeichnet das effektive Ionisationspotential des metastabilen Atoms (X^*) vor der Oberfläche.

Die unterschiedlichen Abregungsmechanismen sind in Abbildung 22 veranschaulicht. Für den Fall $\phi > IP(X^* - OF)$ ist der elektronische Zustand, in dem sich das

angeregte Elektron des metastabilen Atoms befindet, energetisch entartet mit unbesetzten Zuständen der Metalloberfläche oberhalb der Fermienergie (Abbildung 22a). Die Experimente /2,5,6,10,12/ zeigen, daß in diesen Fällen das angeregte Elektron durch die Potentialbarriere an der Oberfläche in die unbesetzten Metallzustände tunnelt (RI). Dieser Prozeß ist irreversibel, da das Substrat ein makroskopisches System darstellt: Die Energie des Elektrons dissipiert über Elektron-Loch Anregungen in das Metall. Auf diese Weise entsteht ein Edelgasion vor der Oberfläche, das über einen Augerprozeß neutralisiert wird (AN). Voraussetzung dafür ist ein Elektronenübergang aus einem besetzten Metallzustand in den einfach besetzten Grundzustand des metastabilen Atoms. Die dabei frei werdende Energie wird auf ein anderes Metallelektron übertragen, das emittiert wird (Abbildung 22a). Die Abregung der metastabilen Atome über RI + AN ist charakteristisch für saubere Übergangsmetalloberflächen.

Im zweiten Fall (Abbildung 22b), für den gilt $\phi < IP(X^*-OF)$, ist der angeregte Zustand des metastabilen Atoms energetisch entartet mit besetzten Metallzuständen und kann daher nicht über einen resonanten Tunnelprozeß ionisiert werden. Die Abregung vollzieht sich dann in einem einstufigen Augerprozeß (AD), wobei durch ein Elektron aus der besetzten Zustandsdichte an der

Oberfläche der einfach besetzte Grundzustand des metastabilen Atoms aufgefüllt und das Elektron im angeregten Zustand emittiert wird (Abbildung 22b). Der AD-Prozeß ist typisch für Alkalimetalloberflächen, deren Austrittsarbeiten /50/ hinreichend klein sind, um RI zu unterdrücken. Kapitel 3.4 wird zeigen, daß im Falle von $^1\text{SHe}^*$ auch ein etwas modifizierter Abregungsprozeß an Alkalimetallen möglich ist.

Der experimentelle Befund, daß metastabile Edelgasatome an Oberflächen, sofern es energetisch möglich ist, über RI + AN und nicht über den AD-Prozeß abgeregt werden, läßt sich mit einer einfachen Abschätzung verstehen. Die Übergangsrate Γ_{AD} für den AD-Prozeß ist in erster Näherung, d.h. wenn Matrixelement-Effekte vernachlässigt werden, gegeben durch das Überlappquadrat der Wellenfunktionen eines besetzten Zustands an der Oberfläche $|k\rangle$ und der des unbesetzten Zustands $|1s\rangle$ (im Falle von He^*) im metastabilen Atom:

$$\Gamma_{\text{AD}} \sim \left| \langle 1s | k \rangle \right|^2 \quad (24)$$

Die Übergangsrate Γ_{RI} für die Resonanzionisation von He^* hingegen ist gegeben durch das Quadrat des Überlapps der Wellenfunktionen eines unbesetzten Metallzustands $|\bar{k}\rangle$, mit der 2s Wellenfunktion des angeregten Zustands im metastabilen Atom:

$$\Gamma_{RI} \sim \left| \langle 2s | \vec{k} \rangle \right|^2 \quad (25)$$

Das Maximum der radialen Ladungsdichte liegt im Falle der He-1s Wellenfunktion bei einem Kernabstand von 0.30 Å /51/, im Falle der 2s Wellenfunktion von $^1\text{He}^*$ bei etwa 2.4 Å /52/ und beträgt bei $^3\text{He}^*$ etwa 1.9 Å /52/. Aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Ausdehnung läßt sich demnach abschätzen, daß RI um einen Faktor 50 bis 100 schneller ablaufen muß als AD. Analoges gilt für die anderen metastabilen Atome. In der Tat beträgt die Übergangsrate für den RI-Prozeß an sauberen Metalloberflächen etwa 10^{15} s^{-1} /53/. Die Übergangsrate für den AD-Prozeß liegt bei etwa 10^{13} s^{-1} /54/.

3.1.1. Der AD-Prozeß an Alkalimetalloberflächen: Vergleich von UPS und MDS

In Abbildung 26 ist das UP-Spektrum einer Cs-Monolage gezeigt, die auf einer Cu(110)-Oberfläche adsorbiert ist. Durch den Einsatz der Elektronenemission bei höchster kinetischer Energie ist das Fermi-niveau definiert.

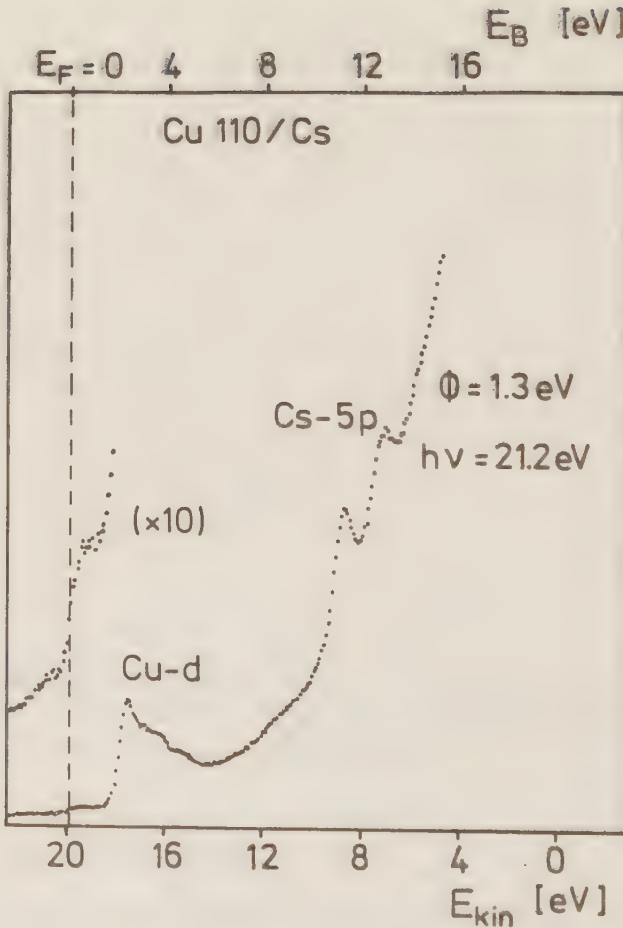


Abbildung 26. UP-Spektrum einer sauberen Cs-Monolage (300 K). Durch den Einsatz der Elektronenemission bei höchster kinetischer Energie (19.9 eV) ist das Fermi-niveau festgelegt.

Die Energiebilanz für UPS ist gegeben durch

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \phi \quad (27)$$

E_{kin} ist die kinetische Energie der emittierten Elektronen, $h\nu$ die Energie der anregenden Photonen und ϕ die Austrittsarbeit der Oberfläche. E_B ist eine effektive Bindungsenergie relativ zum Ferminiveau, die alle Relaxationseffekte miteinschließt /55/. Die Austrittsarbeit ϕ kann durch die Breite des UP-Spektrums bestimmt werden, da die maximale kinetische Energie durch Gleichung 27 für $E_B = 0$ gegeben ist. Das UP-Spektrum (Abbildung 26) zeigt, beginnend am Fermi-niveau ($E_{\text{kin}} = 19.9$ eV, $E_B = 0$) bis zu einer Bindungsenergie von etwa 2 eV, Elektronenemission aus den s-p Bändern der Cu(110)-Oberfläche /56/, gefolgt von intensiver Emission aus dem Cu-d Band zwischen 2 eV und 6 eV Bindungsenergie /56/. Der kontinuierliche Anstieg der Elektronenemission mit abnehmender kinetischer Energie beruht auf dem zunehmenden Anteil von Sekundärelektronen, der aufgrund inelastischer Elektron-Elektron-Wechselwirkung bei jedem Ionisationsprozeß an Festkörperoberflächen entsteht /57/. Überlagert von diesem Sekundärelektronenuntergrund sind bei Bindungsenergien von $E_B = 11.2$ eV und 12.7 eV ($E_{\text{kin}} = 8.7$ eV und 7.2 eV) zwei Emissionsmaxima, die auf die Ionisation der Spin-Bahn aufgespaltenen Cs-5p Zustände zurückzuführen sind

/58/. Emission aus den 6s-Valenzzuständen des Cäsiums, die direkt unterhalb des Fermi-niveaus lokalisiert sind, ist im UP-Spektrum nicht zu erkennen und wäre zudem überlagert von Elektronenemission aus der Cu-Oberfläche. Die hier verwendeten Photonen mit einer Energie von 21.2 eV besitzen nur einen geringen Wirkungsquerschnitt für s-Zustände /46,59/. Emission aus den Cs-Valenzzuständen kann - wenn auch nur mit geringer Intensität - bei Verwendung von Photonen mit einer Energie, die kleiner ist als 10 eV in UP-Spektren sichtbar gemacht werden /60,61/.

Abbildung 29 zeigt die Energieverteilung der Elektronen, die durch Abregung von $^3\text{He}^*$ -Atomen an der Cs-Monolage emittiert werden ($^3\text{He}^*$ -Spektrum). Aufgrund der niedrigen Austrittsarbeit von 1.3 eV werden die $^3\text{He}^*$ -Atome über den AD-Prozeß abgeregt. Der AD-Prozeß in MDS ist analog zu UPS ein Ionisationsprozeß, an dem effektiv nur ein Metallelektron beteiligt ist. Die Energiebilanz für diesen Prozeß lautet daher analog zu Gleichung 27:

$$E_{\text{kin}} = E_{\text{eff}}^* - E_B - \phi \quad (28)$$

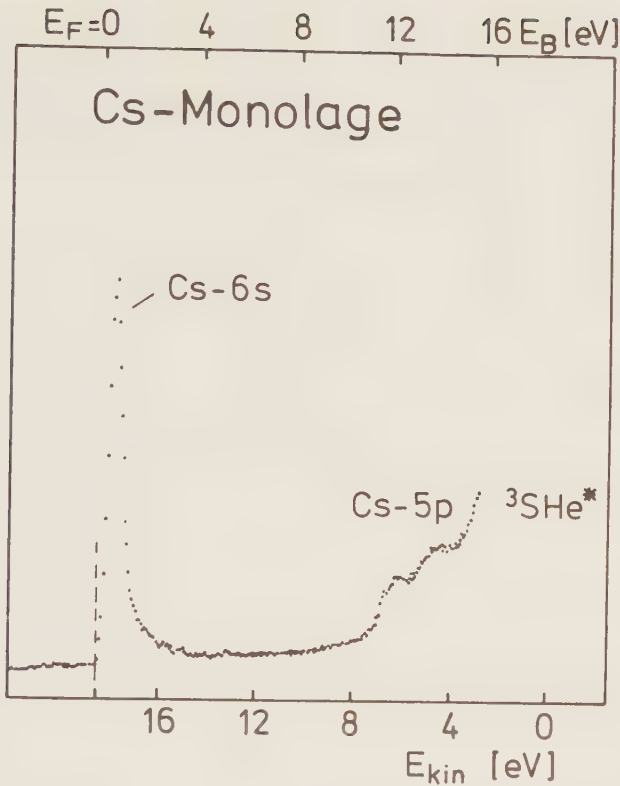


Abbildung 29. ${}^3\text{He}^*$ -Spektrum einer sauberen Cs-Monolage (300 K).

Die Photonenenergie $\hbar\omega$ wird durch die effektive Anregungsenergie des metastabilen Atoms vor der Oberfläche ersetzt. Alle anderen Größen in Gleichung 28 sind iden-

tisch mit denen in Gleichung 27. Dies gilt auch für E_B , da in UPS und MDS identische Endzustände besetzt werden, sodaß Relaxationseffekte für beide Spektroskopien gleich sind. E_{eff}^* kann sich von der Anregungsenergie E^* des freien metastabilen Atoms um einen Betrag $\Delta E^* = E^* - E_{\text{eff}}^*$ unterscheiden, da zwischen dem metastabilen Atom und der Oberfläche eine Wechselwirkung besteht. Dies ist in Abbildung 31 veranschaulicht. Der AD-Prozeß kann als Franck-Condon Übergang zwischen den Wechselwirkungspotentialkurven des metastabilen Atoms $V^*(R)$ und des Grundzustandsatoms $V(R)$ mit der Oberfläche beschrieben werden /54,62/. Metastabile Edelgasatome sind in ihrer chemischen Natur ähnlich Alkaliatomen, also stark adsorbierende Teilchen. Das Minimum von $V^*(R)$ resultiert aus der Wechselwirkung der metastabilen Atome mit der Oberfläche. Der Ionisationsprozeß erfolgt mit der Rate $\Gamma(R)$, die mit abnehmendem R exponentiell ansteigt. Abbildung 31 zeigt, daß nur im asymptotischen Grenzfall ($R \rightarrow \infty$) die Anregungsenergie des freien metastabilen Atoms zur Verfügung steht (E^*). Bei Abständen vor der Oberfläche, bei denen die Abregung des metallischen Atoms wahrscheinlich wird ($\Gamma(R) > 0$), ist E^* aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche um ΔE^* modifiziert. Experimentell werden Werte für ΔE^* von einigen Zehntel eV gefunden /12/.

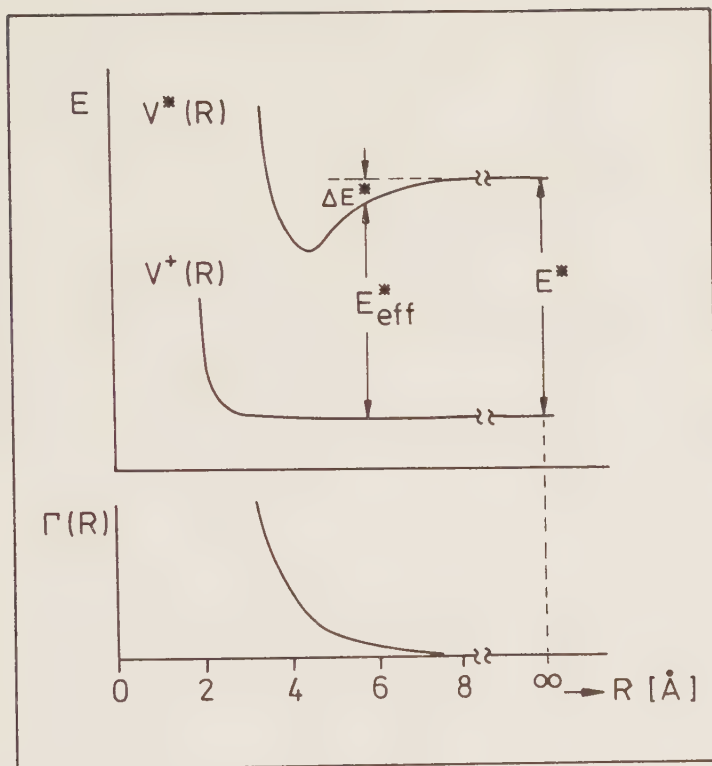


Abbildung 31. Potentialkurvenmodell für den AD-Prozeß.
Die Symbole sind im Text erklärt.

Im Falle des $^3\text{He}^*$ -Spektrums in Abbildung 29 liegt der Einsatz der Elektronenemission bei einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin}} = 18.4 \text{ eV}$, also um 1.5 eV niedriger als beim UP-Spektrum von Abbildung 26 (Gleichung 27). Der Unterschied in der Anregungsenergie zu UPS beträgt $21.2 \text{ eV} - 19.8 \text{ eV} = 1.4 \text{ eV}$. Damit ist $\Delta E^* = 0.1 \text{ eV}$, also relativ klein. Die Lage des Ferminiveaus ist analog zum UP-Spektrum gegeben durch den Einsatz der Elektronenemission bei hoher kinetischer Energie. Die beiden Emissionsmaxima bei niedriger kinetischer Energie sind, wie im UP-Spektrum, der Emission aus den Cs-5p Zuständen zuzuordnen. Aufgrund der extremen Oberflächenempfindlichkeit von MDS enthält das $^3\text{He}^*$ -Spektrum keine Beiträge, die auf Elektronenemission aus der Cu-Substratoberfläche zurückgeführt werden könnten: Die Kupferoberfläche ist durch die Cs-Monolage vollständig abgeschirmt. Direkt am Ferminiveau tritt ein intensives, etwa 1.5 eV breites Maximum auf, das auf der durch die $^3\text{He}^*$ -Atome induzierten Emission aus den 6s-Valenzzuständen beruht. Offensichtlich besitzen He^* -Atome einen sehr hohen Wirkungsquerschnitt für s-Zustände. Dies ist mit Hilfe von Gleichung 24 zu verstehen. Im Falle einer Alkalimetalloberfläche besitzt die Wellenfunktion des besetzten Metallzustandes $|k\rangle$ s-Symmetrie, ebenso wie die des 1s Lochzustandes im He^* -Atom. Der Überlapp zwischen zwei s-Wellenfunktionen wird aber sehr effektiv sein, weshalb Γ_{AD} und somit die

Wahrscheinlichkeit für He^* -induzierte Ionisationsübergänge aus den Cs-6s Valenzorbitalen groß ist. Im MD-Spektrum kommt dies durch das intensive Maximum direkt am Fermi-niveau zum Ausdruck. Relativ zu dieser Struktur ist die Intensität der Cs-5p Emissionspeaks weniger ausgeprägt (Abbildung 29). Dies liegt einerseits an dem geringen Wirkungsquerschnitt von He^* für Zustände mit p-Symmetrie (Kapitel 5.3), wie aber auch an der im Vergleich zum voluminöseren 6s-Orbital geringeren räumlichen Ausdehnung der 5p-Zustände. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit, daß der 6s-Zustand ionisiert wird einfach größer.

Zusammenfassend können aus dem Vergleich des UP-Spektrums und des $^3\text{He}^*$ -Spektrums der Cs-Monolage zwei wichtige Informationen gewonnen werden:

- Metastabile Edelgasatome sind "echte" Oberflächensonden. Sie prüfen in der Tat nur die oberste Atomlage. MD-Spektren enthalten - im Gegensatz zu UPS - keine Volumenbeiträge und liefern ein Abbild der lokalen Oberflächenzustandsdichte.
- Metastabile Edelgasatome besitzen einen hohen Wirkungsquerschnitt für die Ionisation von s-Zuständen. Sie sind daher ideal geeignet zur Elektronenspektroskopie der Valenzzustände von Alkalimetalloberflächen.

3.1.2. Resonanzionisation und Augerneutralisation metastabiler Edelgasatome

Saubere Übergangsmetall- oder Edelmetalloberflächen besitzen Austrittsarbeiten im Bereich von etwa 4 - 6 eV /50/. An diesen Oberflächen werden, wie bereits erwähnt, metastabile Edelgasatome resonanzionisiert, so daß die Elektronenemission wie bei der von Hagstrum /63-65/ entwickelten Ionenneutralisationsspektroskopie (INS) durch die Augerneutralisation eines Ions vor der Oberfläche zustande kommt. Dieser Prozeß besitzt im Gegensatz zu AD keine direkte Analogie zum Photoionisationsprozeß, da die Elektronenenergieverteilung durch Übergänge von zwei Elektronen aus der Metalloberfläche bestimmt wird. Die Energiebilanzen für den AN-Prozeß und UPS sind daher unterschiedlich und die Elektronenenergieverteilungen sind nicht direkt vergleichbar. Dies ist in Abbildung 35 gezeigt. Während das UP-Spektrum im Bereich hoher kinetischer Energie (12 eV bis 16 eV) ein Abbild des Palladium d-Bandes wiedergibt, setzt die Elektronenemission im He^{*}-Spektrum erst bei etwa 12 eV ein, obwohl die Anregungsenergie von He^{*} um nur 0.6 eV niedriger ist als die Photonenenergie. Aus Abbildung 36 kann die Energiebilanz für den AN-Prozeß entnommen werden.

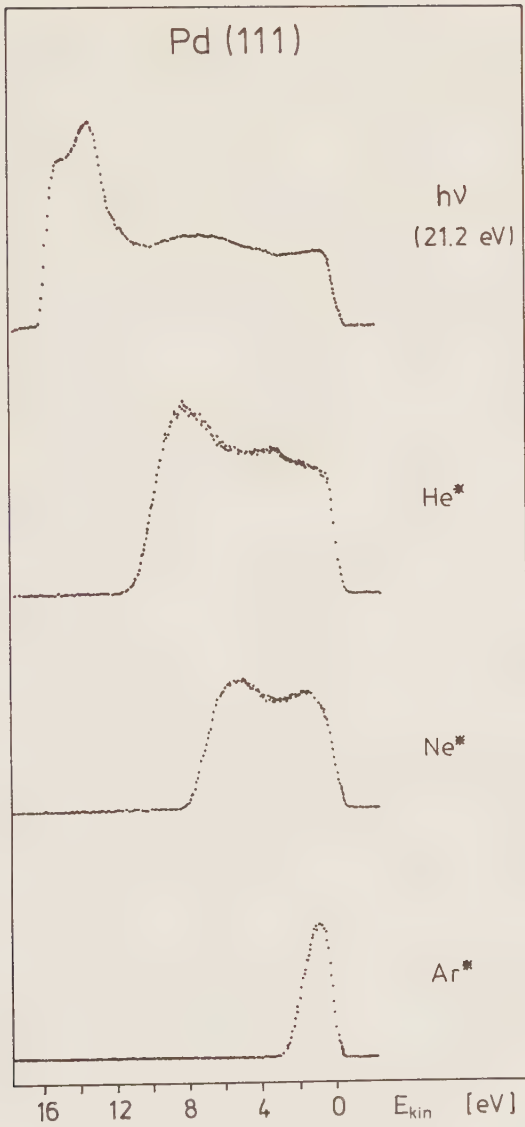


Abbildung 35. MD-Spektren und UP-Spektrum einer Pd(111)-Oberfläche.

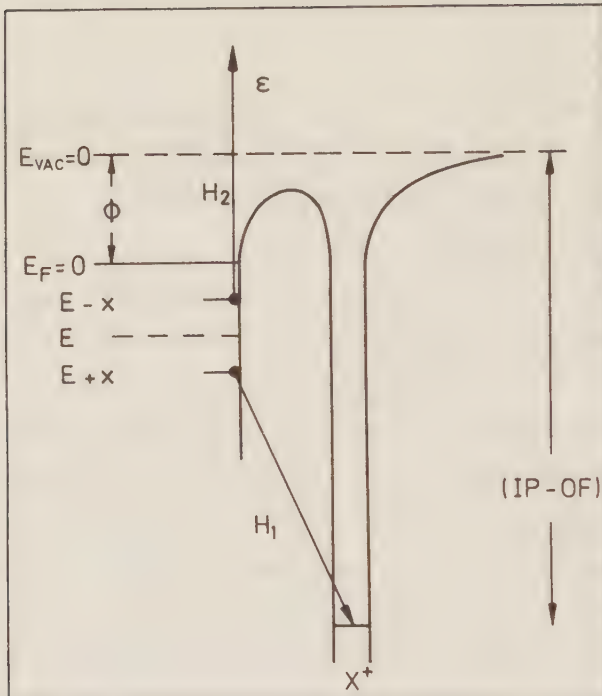


Abbildung 36. Schematisches Energiediagramm der Auger-neutralisation. Die Symbole sind im Text erklärt. ϵ bezeichnet die kinetische Energie (E_{kin}) des emittierten Elektrons.

Danach ergibt sich die kinetische Energie des emittierten Elektrons zu:

$$E_{\text{kin}} = (\text{IP-OF}) - (E + x + \phi) - (E - x + \phi) \quad (36a)$$

$$E_{\text{kin}} = (\text{IP-OF}) - 2(E + \phi) \quad (36b)$$

(IP-OF) symbolisiert das effektive Ionisationspotential der Edelgasatome an der Oberfläche, das sich aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche vom Ionisationspotential bei unendlichem Abstand unterscheidet; ϕ ist die Austrittsarbeit und E der Mittelwert der Bindungsenergien der beteiligten Elektronen. Aus der Energiebilanz (Gleichung 36) und Abbildung 36 wird deutlich, daß jedem Wert auf der kinetischen Energieskala ein Satz von Paaren besetzter Energiezustände ($E \pm x$) der Metalloberfläche zuzuordnen ist. Für eine bestimmte kinetische Energie enthält das gemessene Spektrum also eine Summation über alle Kombinationen von besetzten Zuständen, die entsprechend dem Energiesatz gebildet werden können. Daraus wird unmittelbar einsichtig, daß in den Elektron-Energieverteilungen, die durch RI + AN erzeugt werden, keine ausgeprägten Strukturen auftreten können, wie dies in den AD- bzw. UP-Spektren (Abbildungen 26 und 29) der Fall ist. In der Energiebilanz (Gleichung 36) ist die Anregungsenergie des metastabilen Atoms nicht enthalten, da das angeregte Elektron am Emissionsprozeß nicht effektiv beteiligt ist. In der He^{*}-Spektroskopie liefert daher die Singulett- wie die Triplettkonfiguration trotz des Unterschiedes in der Anregungsenergie von 0.8 eV, identische Energieverteilungen, sofern die Abregung über RI + AN abläuft. In der Energiebilanz für den AD-Prozeß (Gleichung 28) ist

jedoch die Anregungsenergie des metastabilen Atoms enthalten. Aus diesem Grund sind im Falle des AD-Prozesses $^3\text{He}^*$ - und $^1\text{He}^*$ -Spektren um den Unterschied in der Anregungsenergie auf der kinetischen Energieskala verschoben. Damit kann experimentell unterschieden werden, über welchen der beiden Prozesse sich die Abregung des metastabilen Atoms letztendlich vollzieht.

Die maximale kinetische Energie der über den AN-Prozeß emittierten Elektronen ist gegeben durch

$$E_{\text{kin,max}} = (\text{IP-OF}) - 2\phi \quad (38)$$

Da das effektive Ionisationspotential um zweimal die Austrittsarbeit reduziert wird, liegt der Einsatz der (RI + AN)-Spektren in der Regel bei niedrigerer kinetischer Energie als in UP- bzw. AD-Spektren. Dies zeigt der Vergleich des UP- und des He^* -Spektrums von Abbildung 35. Da das Ionisationspotential von He über Ne zu Ar abnimmt, verschiebt sich in dieser Reihenfolge der Einsatz der MD-Spektren zu kleinerer kinetischer Energie (Abbildung 35). Da ϕ bekannt ist, läßt sich aus Gleichung 38 das effektive Ionisationspotential bestimmen. Daraus ergibt sich wichtige Information über die Wechselwirkung von Edelgasionen mit der Metalloberfläche /15,63-65/.

Die Energieverteilung der Elektronen, die bei der Augerneutralisation emittiert werden, ist proportional zur Faltung der lokalen Oberflächenzustandsdichte (SDOS), $N(E)$:

$$P(E) \sim \int_{-E}^E (H_1 \cdot N(E+x)) \cdot (H_2 \cdot N(E-x)) dx \quad (39.1)$$

wobei H_1 und H_2 die Übergangsmatrixelemente für die beiden Elektronenübergänge (Abbildung 36) symbolisieren. H_1 und H_2 sind a priori unbekannt. Nach Hagstrum /66/ kann die Energieverteilung der Elektronen, die bei der Augerneutralisation emittiert werden durch eine Selbstfaltung der lokalen Oberflächenzustandsdichte approximiert werden, wobei angenommen wird, daß die Übergangsmatrixelemente im wesentlichen nur von der Energie des Anfangszustandes abhängen:

$$P(E) \sim \int_{-E}^E U(E-x) \cdot U(E+x) dx \quad (39.2)$$

$U(E)$ ist die effektive Übergangsdichte, die die SDOS, gewichtet mit einem durchschnittlichen Übergangsmatrixelement enthält. Da dieses in erster Näherung proportional dem Überlapp zwischen den Wellenfunktionen des Lochzustandes im Edelgasion und der eines besetzten Zustandes der Oberfläche ist, reflektiert $U(E)$ die SDOS

so, wie sie ein sich der Oberfläche näherndes Gasatom "sieht". Man erhält somit ein Abbild der elektronischen Zustandsdichte in etwa der Form, wie sie für die Chemisorptionswechselwirkung eine Rolle spielt. Die Kenntnis von $U(E)$ ist daher wichtig für das Verständnis von Chemisorptionsprozessen. Einen Zugang zu $U(E)$ liefert eine Entfaltung der Spektren. Eine Prozedur zur Entfaltung von AN-Spektren wurde von W. Sesselmann entwickelt /15/. Eine umfassende und detaillierte Darstellung der mittels MD-Spektroskopie von sauberen Übergangsmetall- und Edelmetalloberflächen erzielten Ergebnissen ist ebenfalls in Referenz /15/ zu finden. Hier soll daher nur kurz, am Beispiel der Cu(110)-Oberfläche, auf Resultate eingegangen werden, die in Referenz /10/ veröffentlicht sind.

Abbildung 41 zeigt in der linken Hälfte AN-Spektren dieser Oberfläche für die verschiedenen Edelgase; rechts sind die entfalteten Spektren verglichen mit dem UP-Spektrum der Cu(110)-Oberfläche. Der Vergleich zeigt, daß die Strukturen der d-Band Emission ($E_B = 2 - 6$ eV) des UP-Spektrums auch in den entfalteten Spektren enthalten sind. Bei Bindungsenergien zwischen 0 und 2 eV ist in den entfalteten Spektren ein intensives Emissionsmaximum zu erkennen. Dieses Maximum ist auf einen Oberflächenzustand der Cu(110)-Oberfläche zurückzuführen, der energetisch in der s-p Bandlücke der

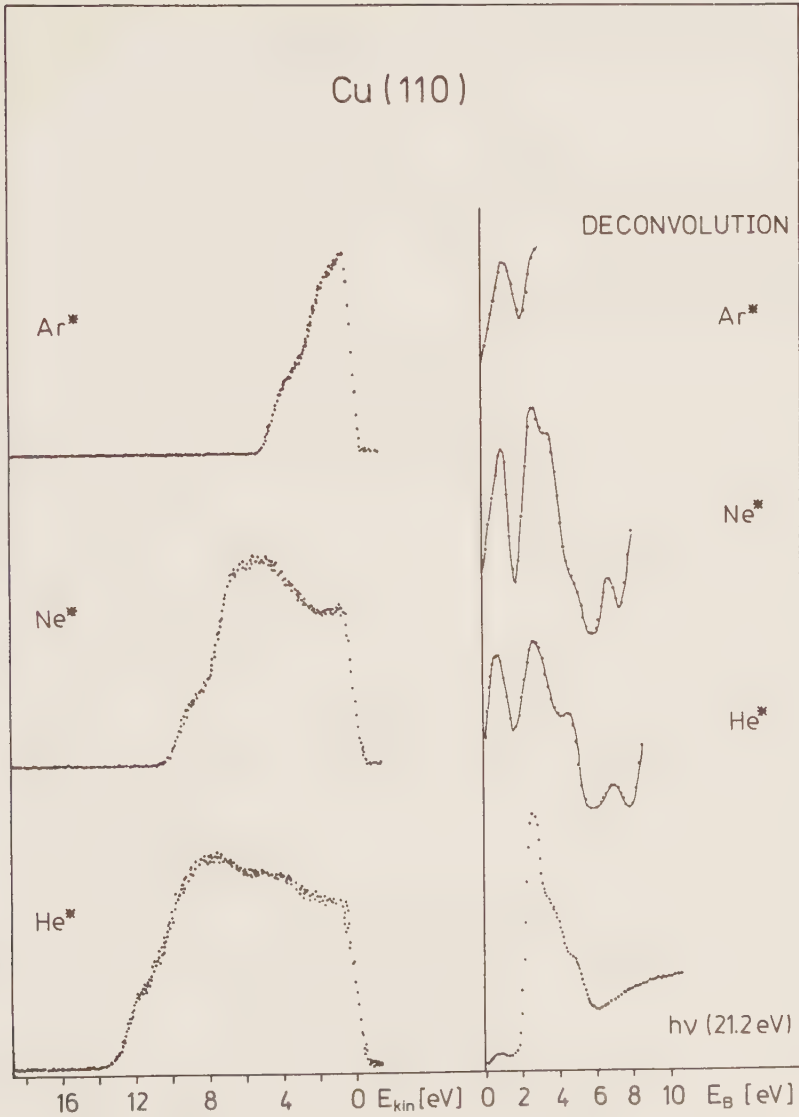


Abbildung 41. MD-Spektren, UP-Spektrum und die Entfaltungen der MD-Spektren (Deconvolution) für die Cu(110)-Oberfläche.

Volumenbandstruktur von Kupfer lokalisiert ist /67/. Im UP-Spektrum besitzt dieses Maximum nur sehr geringe Intensität, da die Emission aus der obersten Atomlage von Volumenbeiträgen überlagert ist. Mit UPS wird in erster Linie die Volumenzustandsdichte untersucht. MDS hingegen ermöglicht die Untersuchung der lokalen Oberflächenzustandsdichte und zeigt, wie sich diese von der Volumenzustandsdichte unterscheidet (Abbildung 41). Oberflächenzustände reagieren sehr empfindlich auf die Wechselwirkung mit Gasen. Dies verdeutlicht die Abnahme der Intensität im Bereich des Oberflächenzustandes am Fermi-niveau durch die Adsorption von Sauerstoff (Abbildung 43). Nach einer Dosis von 1 L Sauerstoff ist dieser Zustand sehr stark reduziert und tritt bei 10 L nicht mehr auf. Andererseits wächst die Emission bei 6.5 eV unterhalb der Fermienergie sehr stark an. Gleichzeitig bilden sich relative Maxima bei 1.8 eV bzw. 3 eV, was besonders deutlich in den Differenzspektren zu erkennen ist. Diese drei Emissionspeaks treten auch in den UP-Differenzspektren auf (Abbildung 254) und sind zurückzuführen auf die Kopplung der O-2p Zustände an die Metallwellenfunktionen. Der Oberflächenzustand wird durch die Adsorption abgebaut, ist also stark in die Chemisorptionsbindung miteinbezogen. Die entfalteten AN-Spektren der Abbildung 43 zeigen, wie stark die SDOS insbesondere durch die Beteiligung der Oberflächenzustände bei der Chemisorptionsbindung ihre

Cu(110)

Ne*

DECONVOLUTION

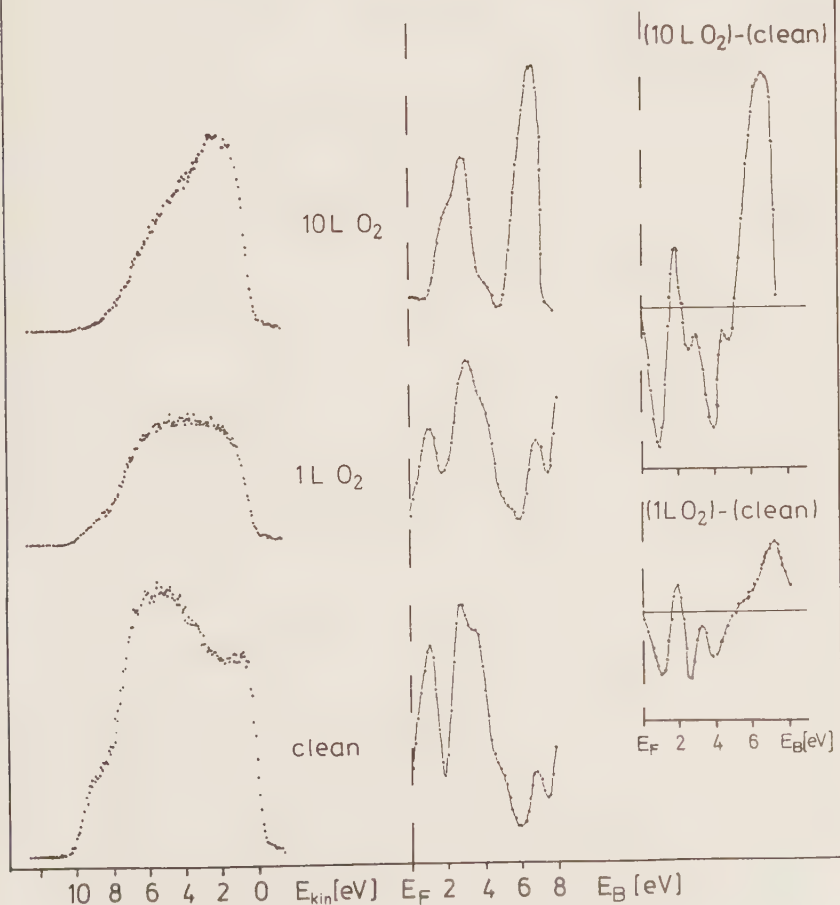


Abbildung 43. $^3PNe^*$ -Spektren, Entfaltungen und Differenzen der Entfaltungen für eine Cu(110)-Oberfläche mit unterschiedlicher Sauerstoffbelegung (300 K).

Struktur verändert. MD-Spektren ermöglichen also auch eine Untersuchung der chemischen Bindung von atomaren Adsorbaten mit Metalloberflächen.

3.2. Die Abregung metastabiler Edelgasatome an Isolatoroberflächen

An Isolatoroberflächen sind besetzte und unbesetzte Zustände durch eine Bandlücke voneinander getrennt. Wenn die energetische Lage des Zustandes mit dem angeregten Elektron im metastabilen Atom in den Bereich der Bandlücke fällt, ist keine Resonanzionisation möglich und die lokale Zustandsdichte der äußersten Atomlage läßt sich direkt über den AD-Prozeß untersuchen. Abbildung 45 zeigt ein UP-Spektrum und ein $^1\text{He}^*$ -Spektrum einer NaCl-Oberfläche. NaCl besitzt eine Bandlücke mit einer Breite (E_g) zwischen 8 eV und 9 eV /68/. Die Breite des Leitungsbandes (X) ist sehr gering und liegt zwischen 0.1 eV und 0.5 eV /68/. Das Emissionsmaximum bei etwa 7 eV Bindungsenergie resultiert aus der Ionisation des Valenzbandes, das von den p-Zuständen der negativ geladenen Chloridionen abgeleitet ist /69/. Der Abstand von der Fermienergie zum Einsatz der Elektronenemission im UP-Spektrum gibt die halbe Bandlücke $E_g/2$ wieder. Für die untersuchte Oberfläche beträgt E_g 8.4 eV. Die wesentlichen Veränderungen der Oberflächen-

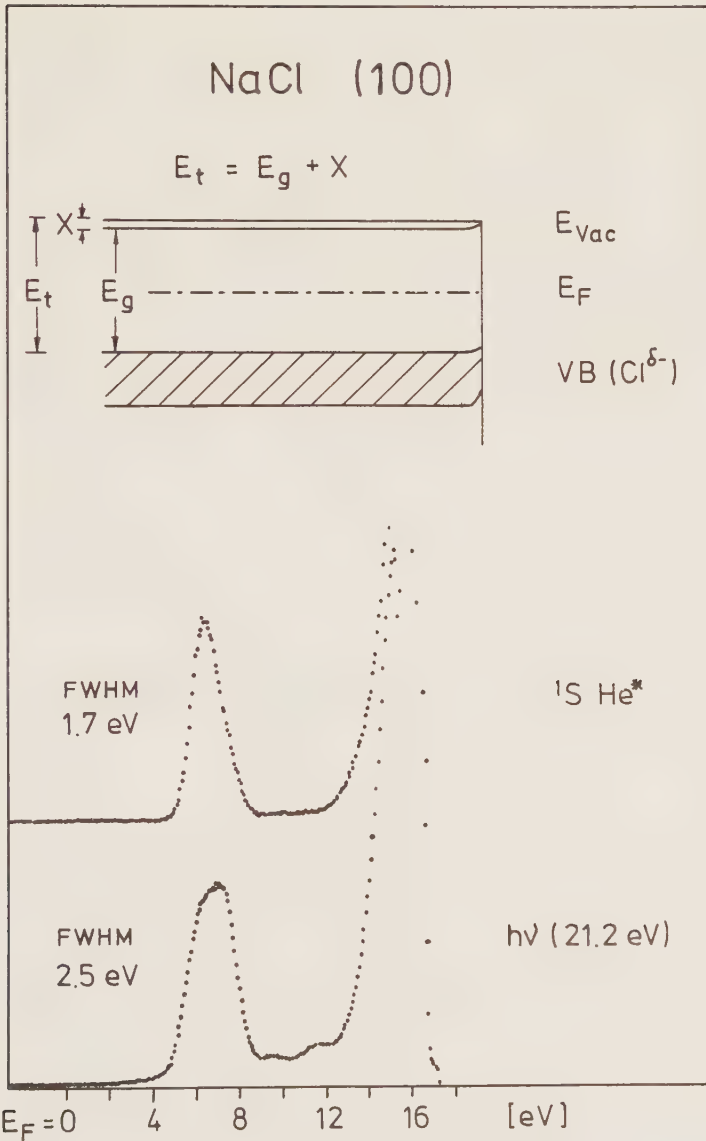


Abbildung 45. Schematische Bandstruktur und $1SHe^*$ - bzw. UP-Spektrum einer NaCl-Oberfläche. Das $1SHe^*$ -Spektrum ist um den Unterschied in der Anregungsenergie zum UP-Spektrum verschoben.

zustandsdichte im Vergleich zur Volumenzustandsdichte sollten wegen der geringeren Anzahl nächster Nachbaratome an der Oberfläche eine Abnahme der Valenzbandbreite /70/ und eine Verschiebung des Valenzbandes zu kleineren Bindungsenergien sein, wie dies auch an Halbleiteroberflächen der Fall ist /71/. Beide Effekte können mit MDS gezeigt werden, zum einen anhand der geringeren Breite des Valenzbandpeaks im $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum im Vergleich zu UPS (Abbildung 45), zum anderen anhand des Einsatzes der Valenzbandemission bei einer um 0.6 eV niedrigeren Bindungsenergie. Dieselben Effekte wurden auch für LiF- und KBr-Oberflächen gefunden /15/.

3.3. Die Abregung metastabiler Edelgasatome an molekularen Adsorbaten

Der RI + AN Abregungsmechanismus kann durch die Gegenwart einer geeigneten Adsorptionsphase zugunsten des AD-Prozesses beeinflusst werden. Voraussetzung ist, daß die räumliche Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktionen des Adsorbats groß genug ist, um die Kopplung des angeregten Orbitals im metastabilen Atom an die unbesetzten Metallzustände, und damit die Resonanzionisationswahrscheinlichkeit aus rein geometrischen Gründen zu verhindern. Atomare Adsorbate erfüllen diese Voraussetzung nicht, weshalb das metastabile Atom über

RI + AN abgeregt wird /10/ (siehe Abbildung 43). Durch molekulare Adsorbate hingegen wird die Metalloberfläche für das metastabile Atom abgeschirmt, sodaß Γ_{RI} reduziert wird, während Γ_{AD} aufgrund der vorhandenen besetzten Adsorbatniveaus im wesentlichen unverändert bleibt. Dadurch dominiert der AD-Mechanismus, der als Penningionisation von adsorbierten Molekülen angesehen werden kann (Abbildung 47). Dies konnte an einer Reihe molekularer Adsorbate gezeigt werden /12/.

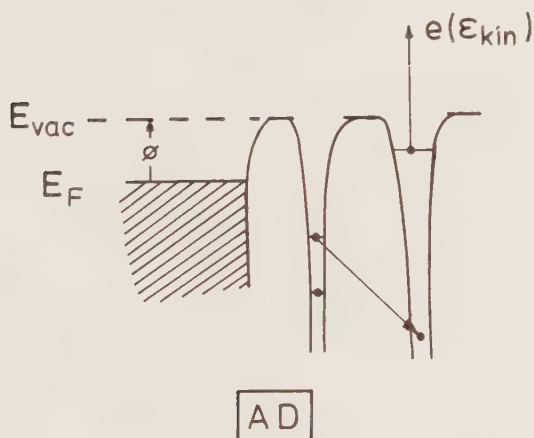


Abbildung 47. AD-Prozeß an einer adsorbatbelegten Oberfläche.

In Abbildung 49 sind ein $^1\text{He}^*$ -, ein $^3\text{He}^*$ - und ein UP-Spektrum einer CO-bedeckten Pd(111)-Oberfläche einander gegenübergestellt. Die Spektren zeigen die für CO charakteristische Elektronenemission aus den 5σ - und 1π -Orbitalen, bzw. aus dem 4σ -Orbital /72/ (vgl. Abbildung 278). Die He^* -Spektren sind auf der kinetischen Energieskala um die unterschiedliche Anregungsenergie (0.8 eV) gegeneinander verschoben, was beweist, daß der AD-Prozeß abläuft (Kapitel 3.1.2). Relativ zum UP-Spektrum sind beide He^* -Spektren um die Energie $h\nu - E_{\text{eff}}^*$ verschoben. Die MD-Spektren reflektieren wiederum ausschließlich die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche, in diesem Fall der Adsorbatschicht, während im UP-Spektrum aufgrund der endlichen Ausdringtiefe der emittierten Elektronen die Oberflächeninformation von Volumenbeiträgen überlagert ist. Dies ist an der intensiven Emission aus dem Palladium d-Band bei hohen kinetischen Energien zu erkennen. Diese Emission fehlt in den MD-Spektren. Die besondere Oberflächenempfindlichkeit von MDS ermöglicht es daher, die bei der Adsorption induzierte elektronische Zustandsdichte auch in dem Energiebereich zu untersuchen, in dem sich unterhalb des Fermi-niveaus die hohe Zustandsdichte der Metallelektronen befindet. Gerade in diesem Energiebereich ist aber die Zustandsdichte von großem Interesse, da darauf der Mechanismus der Bindung des Adsorbats an die Metalloberfläche beruht (bezüglich der Bindung von

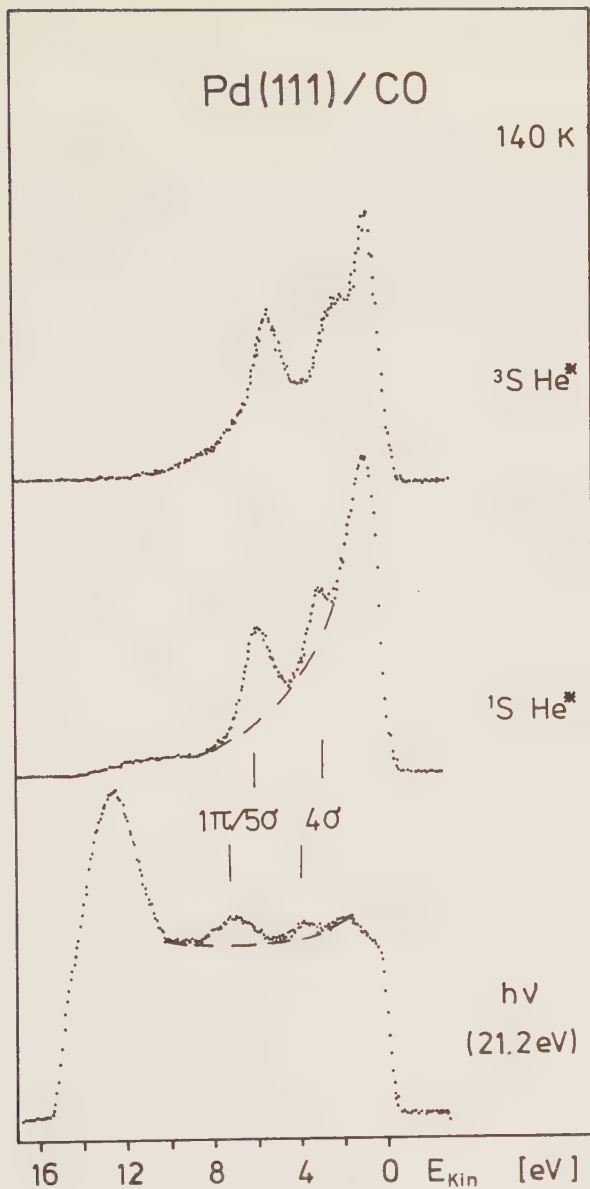


Abbildung 49. Elektronen-Energieverteilungen für UPS und MDS ($^1\text{S He}^*$, $^3\text{S He}^*$) einer bei 140 K mit CO voll belegten Pd(111)-Oberfläche. Für die verschiedenen Spektren sind die Emissionsmaxima der CO-Orbitale wegen der unterschiedlichen Anregungsenergien auf der kinetischen Energieskala gegeneinander verschoben.

CO an Metalloberflächen siehe Kapitel 5.4.2). In Abbildung 50 sind die He^* -Spektren von Abbildung 49 im vergrößerten Maßstab bis zu einer Energie von etwa 4 eV unterhalb der Fermienergie gezeigt.

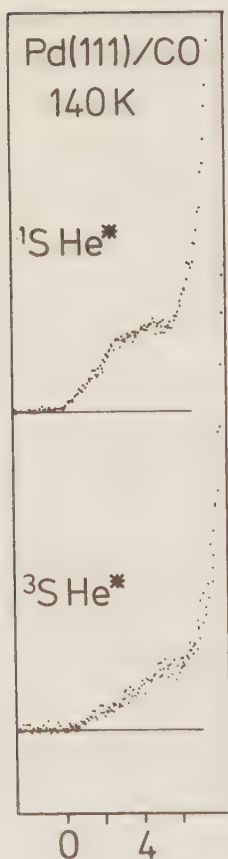


Abbildung 50.

Einsatz der Emission für $1S \text{ He}^*$ - und $3S \text{ He}^*$ -Spektren von adsorbiertem CO. Die Spektren wurden gegenüber denen in Abbildung 49 um den Faktor 5 vergrößert.

Die in diesem Energiebereich auftretende Emission ist eine Folge der Kopplung der Wellenfunktionen des Moleküls und der Metalloberfläche, wobei Metallzustände in die Zustände des adsorbierten Teilchens einmischen. Dieser Anteil der Adsorbat-Metallbindung kann mit MDS direkt sichtbar gemacht werden. Im Falle von CO setzt er sich zusammen aus der Kopplung des antibindenden $2\pi^*$ - und des 5σ -Orbitals von CO mit Metallzuständen (vgl. Abbildung 278). MDS ist die einzige spektroskopische Methode mit welcher der besetzte Anteil der vom adsorbierten Molekül abgeleiteten Zustände direkt untersucht werden kann, über welche die Chemisorptionsbindung abläuft. Die Wechselwirkung einer Reihe molekularer Adsorbate mit verschiedenen Oberflächen wurde diesbezüglich analysiert /12/.

Ein weiteres Beispiel ist in Abbildung 52 für auf der Pd(111)-Oberfläche adsorbiertes Benzol gezeigt, das bei 140 K in einer katalytischen Reaktion durch Cyclotrimerisierung von Acetylen gebildet wird /11/. Die Bindung an die Oberfläche kommt im wesentlichen zustande durch das $1e_{1g}(\pi)$ -Molekülorbital /73/. Elektronenemission aus diesem Zustand tritt in den Spektren der Abbildung 52 bei einer Bindungsenergie von 3.8 eV auf. Im UP-Spektrum ist dieser Zustand überlagert von der Pd d-Band Emission und nur als Schulter zu erkennen, in den MD-Spektren hingegen eindeutig als diskretes Emissionsmaximum zu identifizieren.

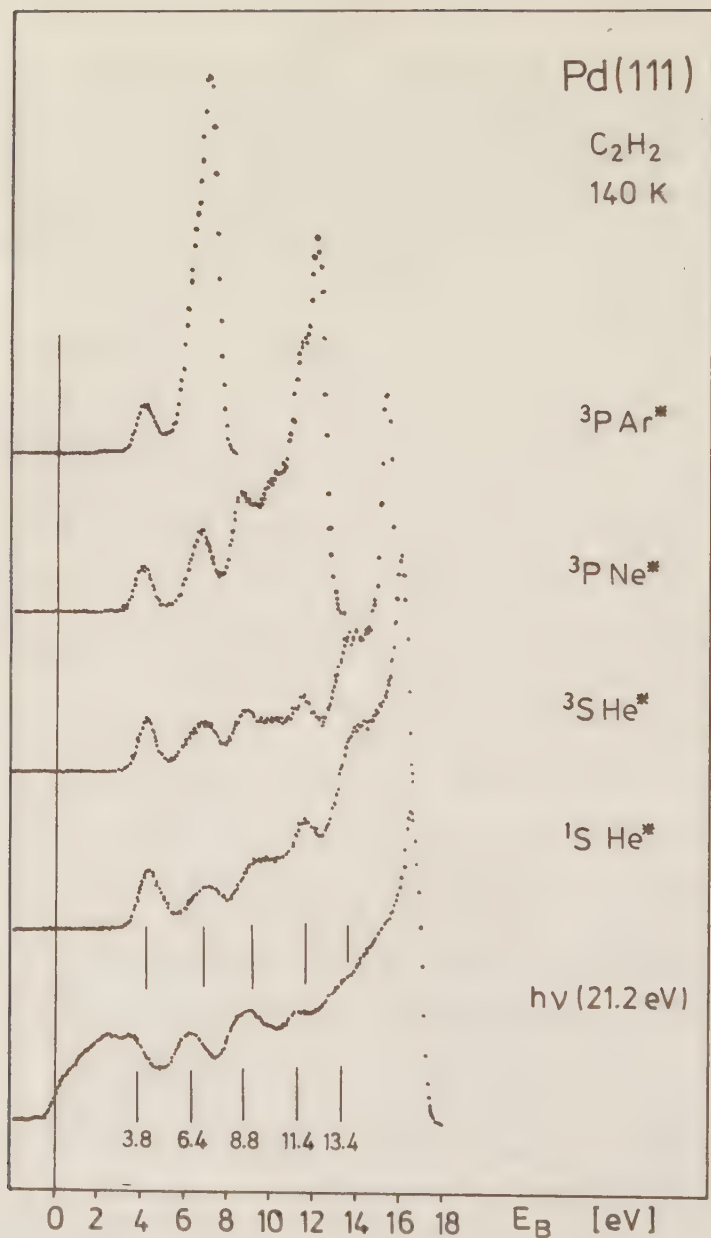


Abbildung 52. UP- und MD-Spektren einer Pd(111)-Oberfläche bei 140 K und einem Partialdruck von 1×10^{-7} Torr C_2H_2 . Die unterschiedlichen Anregungsenergien sind für die Bindungsenergieskala berücksichtigt.

3.4. Der Transformationsprozeß von Singulett-He* zu Triplett-He* an Alkalimetalloberflächen

In Abbildung 54 ist das $^3\text{He}^*$ -Spektrum der Cs-Monolage (die darin auftretenden Strukturen wurden bereits in Kapitel 3.1.1 diskutiert) verglichen mit einer Energieverteilung, die durch die Abregung von $^1\text{He}^*$ -Atomen erzeugt wurde. Sowohl die Cs-5p Emissionsmaxima wie auch der Cs-6s Valenzbandpeak liegen bei exakt der gleichen kinetischen Energie wie im $^3\text{He}^*$ -Spektrum. Da die Anregungsenergie des $^1\text{He}^*$ -Atoms um 0.8 eV größer ist als die des $^3\text{He}^*$ -Atoms wäre gemäß der Energiebilanz (Gleichung 28) zu erwarten, daß die Strukturen im $^1\text{He}^*$ -Spektrum bei entsprechend höherer kinetischer Energie auftreten. Den einzigen Unterschied zwischen den beiden Spektren bildet ein schwaches Emissionsmaximum im $^1\text{He}^*$ -Spektrum (Abbildung 54b) bei höchster kinetischer Energie, dessen Einsatz um genau 0.8 eV im Vergleich zum Triplettpektrum (Abbildung 54a) zu höherer kinetischer Energie verschoben ist, den Unterschied also in der Anregungsenergie. Die vorliegenden Spektren können trotz der identischen energetischen Lage der Strukturen nicht durch RI + AN erzeugt worden sein, da zum Beispiel die Cs-5p Emissionsmaxima genau den in UPS beobachteten Strukturen entsprechen (vgl. die Abbildungen 26 und 29). Zudem stimmt auch der Einsatz der Elektronenemission nicht mit der Energiebi-

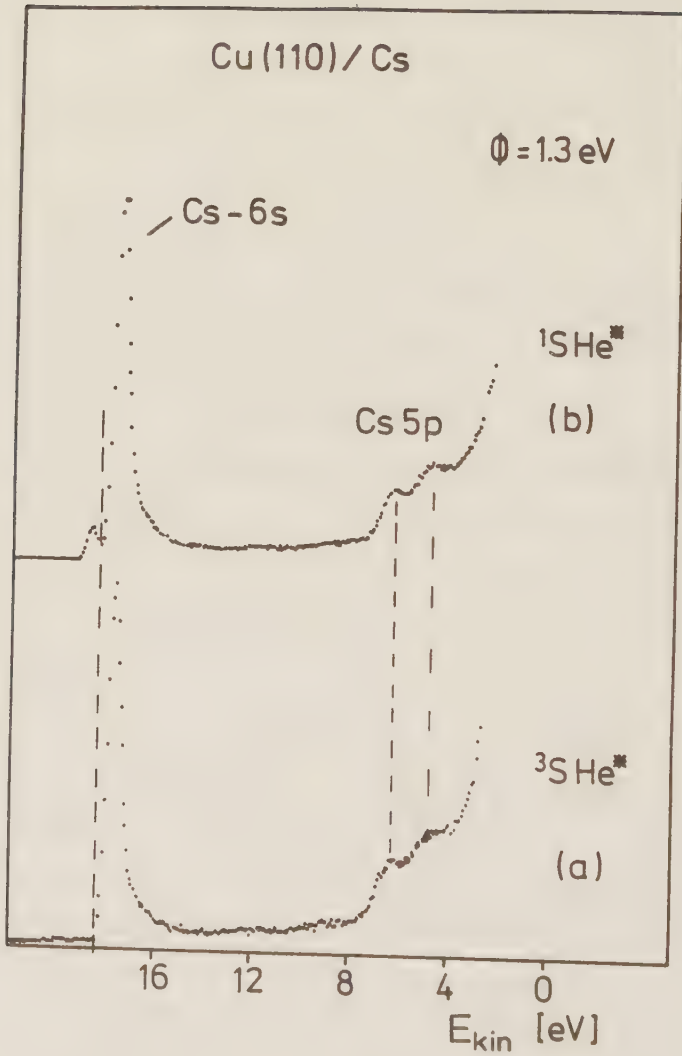


Abbildung 54. $^1\text{He}^*$ - und $^3\text{He}^*$ -Spektrum einer sauberen Cs-Monolage (300 K).

lanz von Gleichung 38 überein. Daher muß die Elektronenemission auf den AD-Prozeß zurückzuführen sein, für den die Energiebilanz von Gleichung 28 gilt. Diese Energiebilanz ist (mit Ausnahme des schwachen Maximums im $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum) identisch für die Elektronen, die über den AD-Prozeß von $^1\text{SHe}^*$ und $^3\text{SHe}^*$ ausgelöst werden. Sie entspricht der des $^3\text{SHe}^*$ -Spektrums, wie der Einsatz der Elektronenemission bei 18.4 eV zeigt (Gleichung 28) (bei Berücksichtigung eines ΔE^* von 0.1 eV (Kapitel 3.1.1) und einer Austrittsarbeit von $\phi = 1.3$ eV). Daraus ist zu schließen, daß auch im $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum die Triplettkonfiguration für die Elektronenemission verantwortlich ist, oder anders ausgedrückt: An der Cs-Monolage werden mit hoher Wahrscheinlichkeit $^1\text{SHe}^*$ -Atome in $^3\text{SHe}^*$ -Atome umgewandelt bevor dann der AD-Prozeß (aus dem Triplettzustand) erfolgt. Das schwache, zum Hauptpeak um 0.8 eV verschobene Emissionsmaximum im $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum stammt von dem Bruchteil der $^1\text{SHe}^*$ -Atome, die keine Konversion eingehen und direkt aus dem Singulett-Zustand abgeregt werden. Das Intensitätsverhältnis der beiden Emissionsmaxima zeigt die hohe Wahrscheinlichkeit für diesen Konversionsprozeß. Die Konversion von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ wurde bei allen untersuchten Alkalimetalloberflächen beobachtet, ist also charakteristisch für diese Metalle. Abbildung 56 zeigt $^1\text{SHe}^*$ - und $^3\text{SHe}^*$ -Spektren eines dicken Cs-Filmes, der eine Austrittsarbeit von $\phi = 2.1$ eV besitzt.

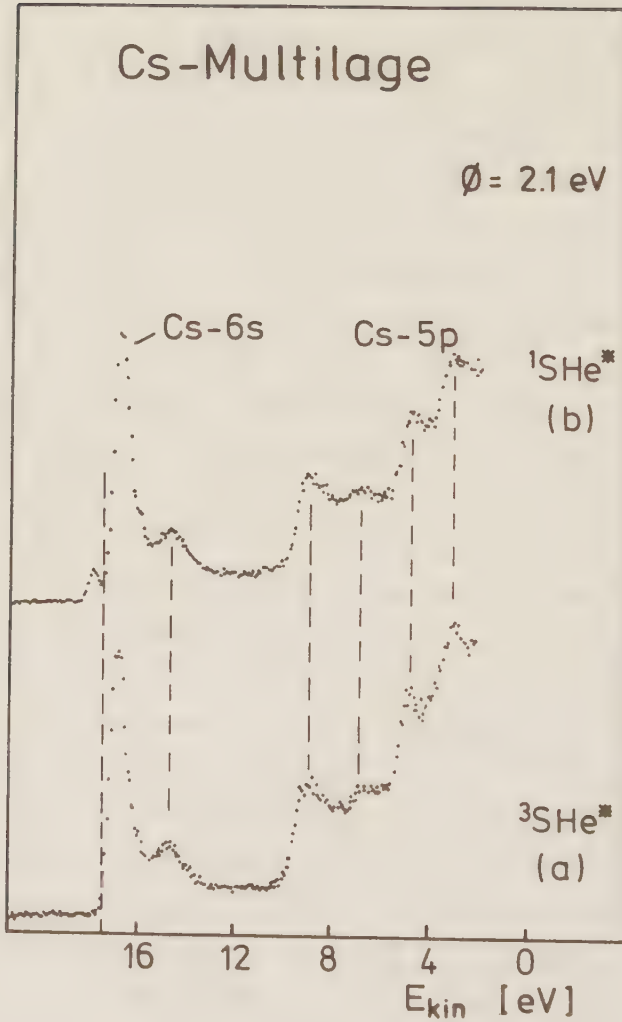


Abbildung 56. $^1\text{He}^*$ -Spektrum und $^3\text{He}^*$ -Spektrum einer sauberen Cs-Multilage (140 K).

Deutlich ist zu erkennen, daß beide Spektren auch für diese Oberfläche identisch sind, abgesehen von dem schwachen Emissionsmaximum bei hoher kinetischer Energie im $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum. Die im Vergleich zur Monolage zusätzlich auftretenden Strukturen werden in Kapitel 4.1.1 diskutiert. Bei der AD-Spektroskopie von Isolat-roberflächen (Kapitel 3.2; siehe auch Abbildung 136) bzw. molekularen Adsorbaten (Kapitel 3.3) wird keine Konversion von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ beobachtet. Dies legt unmittelbar nahe, daß auch beim Konversionsprozeß die unbesetzte metallische Zustandsdichte oberhalb von E_F eine wichtige Rolle spielt. Der Mechanismus für den Konversionsprozeß kann folgendermaßen dargestellt werden (Abbildung 57):

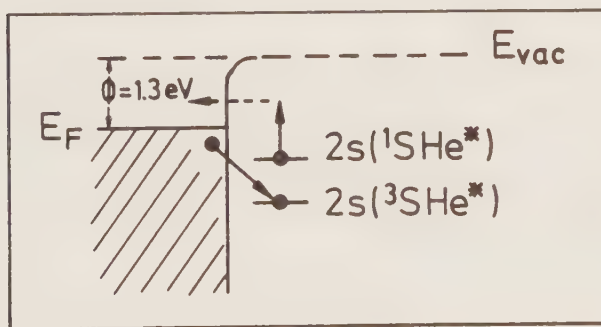


Abbildung 57. Mechanismus für die Konversion von $^1\text{SHe}^*$ - zu $^3\text{SHe}^*$ -Atomen.

Ein Elektron aus einem besetzten Metallzustand füllt zunächst nicht wie beim AD-Prozeß das Loch im $1s$ Grundzustand des $^1\text{He}^*$ -Atoms (vgl. Abbildung 22b), sondern der Elektronenübergang erfolgt mit hoher Wahrscheinlichkeit in den einfach besetzten $2s$ -Zustand /13/. Die dabei frei werdende Energie wird auf das im $2s$ -Zustand bereits vorhandene Elektron übertragen, das umgekehrten Spin besitzt. Dieses Elektron wird über das Fermi-niveau angehoben und tunnelt in einen unbesetzten Zustand der Metalloberfläche /13/. Letztendlich wird durch diesen Prozeß also ein Elektron-Loch Paar im Metall mit der Überschußenergie von 0.8 eV erzeugt. Die experimentellen Spektren zeigen, daß dieser Konversionsprozeß mit höherer Wahrscheinlichkeit abläuft, als der konkurrierende AD-Prozeß. Dafür ist, wie schon beim Vergleich von Γ_{RI} und Γ_{AD} (Kapitel 3.1), ebenfalls der Unterschied in der räumlichen Ausdehnung der $1s$ - und der $2s$ -Wellenfunktion verantwortlich. Γ_{AD} ist durch Gleichung 24 gegeben. Für die Übergangsrate $\Gamma_{1s \rightarrow 3s}$ für den Konversionsprozeß gilt aber

$$\Gamma_{1s \rightarrow 3s} \sim \left| \langle 2s | k \rangle \right|^2. \quad (58)$$

Da die $2s$ -Wellenfunktion räumlich ausgedehnter ist als die $1s$ -Wellenfunktion, ist $\Gamma_{1s \rightarrow 3s} > \Gamma_{\text{AD}}$. Sofern der Konversionsprozeß energetisch möglich ist, wird also ein $^1\text{He}^*$ -Atom in ein $^3\text{He}^*$ -Atom umgewandelt, bevor es

über den AD-Prozeß abgeregt wird. Wie aus Abbildung 57 deutlich wird, erfordert der Konversionsprozeß eine hohe unbesetzte Zustandsdichte an der Oberfläche oberhalb des Fermi-niveaus. Aus diesem Grund kann dieser Prozeß an Isolatoroberflächen (Abbildung 136) und molekularen Adsorbaten nicht ablaufen. Der beschriebene Mechanismus zeigt eine gewisse Analogie zum Kondo-Effekt: Die Leitungselektronen der Metalloberfläche werden am angeregten Elektron im 2s-Zustand des $^1\text{SHe}^*$ -Atoms gestreut. Dies führt zu einem Umklappen des Spins des Elektrons im metastabilen Atom. Der beschriebene Konversionsprozeß ist ähnlich der "superelastischen" Streuung thermischer Elektronen (300 K) an $^1\text{SHe}^*$ -Atomen in der Gasphase, wodurch ebenfalls $^3\text{SHe}^*$ -Atome erzeugt werden /75/.

In einer Arbeit von Lee et al. /28/ wird für den Konversionsprozeß ein etwas modifizierter Mechanismus vorgeschlagen: Der einfach besetzte 2s-Zustand des $^1\text{SHe}^*$ -Atoms ist energetisch oberhalb des Fermi-niveaus lokalisiert, während der Triplettzustand, der eine um 0.8 eV tiefere Energie besitzt als der Singulettzustand, unterhalb des Fermi-niveaus liegt (Abbildung 60). Daher tunnelt das 2s-Elektron des $^1\text{SHe}^*$ -Atoms in einen unbesetzten Zustand der Metalloberfläche (RI).

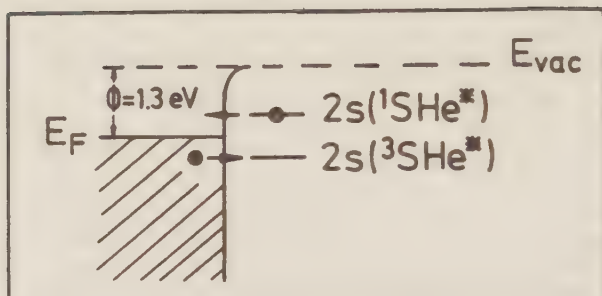


Abbildung 60. Mechanismus für die Konversion von 1SHe^* - zu 3SHe^* -Atomen nach der Interpretation von Lee et al. /28/.

Das intermediär gebildete He^+ -Ion wird durch den resonanten Übergang eines Metallelektorns in den Triplettzustand neutralisiert (RN = Resonanzneutralisation). Auf diese Weise entsteht ein 3SHe^* -Atom vor der Oberfläche, das über AD abgeregt wird. Daß Resonanzneutralisation von He^+ zu 3SHe^* in der Tat effektiv an Alkalimetall-bedeckten Oberflächen abläuft, konnte von Hagstrum /76/ gezeigt werden. Die Tatsache jedoch, daß das $2s$ -Niveau des 1SHe^* -Atoms immer oberhalb der Fermienergie lokalisiert sein muß, damit der Konversionsprozeß ablaufen kann, bringt diese Art der Interpretation des Konversionsprozesses in Konflikt mit einigen experimentellen Ergebnissen: Das Ionisationspotential

des freien $^1\text{SHe}^*$ -Atoms beträgt $I = 3.95$ eV. Für die Cs-Monolage, die eine Austrittsarbeit von 1.3 eV besitzt, bedeutet dies, daß I um mehr als 2.6 eV durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche reduziert werden muß, damit der 2s-Zustand des $^1\text{SHe}^*$ -Atoms mit unbesetzten Metallzuständen energetisch entartet ist und RI ablaufen kann. So große Energieverschiebungen wurden bisher noch nie beobachtet und sind sehr unwahrscheinlich. Zudem müßte nach Lee et al. /28/ $\Gamma_{1\text{S} \rightarrow 3\text{S}}$ bei kleiner werdender Austrittsarbeit stark abnehmen. Die relativen Intensitäten der Triplett-induzierten und der Singulett-induzierten Emissionsmaxima sind aber kaum unterschiedlich in den $^1\text{SHe}^*$ -Spektren der Monolage ($\phi = 1.3$ eV) bzw. der Multilage ($\phi = 2.1$ eV; vgl. Abbildungen 54b und 56b). Nach der Interpretation von Lee et al. /28/ müßte aber $\Gamma_{1\text{S} \rightarrow 3\text{S}}$ im Monolagenspektrum gegenüber dem Multilagenspektrum reduziert sein, da die Wahrscheinlichkeit für den RI-Prozeß umso geringer ist, je kleiner ϕ ist. Da das metastabile Edelgasatom chemisch einem Alkalimetallatom ähnlich ist, wird auch die Änderung des Ionisationspotentials des metastabilen Atoms mit dem Abstand von der Oberfläche ähnlich sein wie sie aus der Chemisorptionsrechnung für Alkalimetalle bekannt ist. Das effektive Ionisationspotential I_{eff} des Atoms vor der Oberfläche bei einem Abstand d ist gegeben durch /77,78/:

$$I_{\text{eff}} = I - e^2/4d \quad (61)$$

I symbolisiert das Ionisierungspotential des freien Atoms, d die Separation zwischen der Jelliumkante und dem Mittelpunkt des ankommenden Atoms. Obwohl Gleichung 61 nicht länger gültig ist für sehr kleine Abstände /79/ sollte sie für eine qualitative Diskussion hier anwendbar sein. In Abbildung 63 ist I_{eff} als Funktion von d für das $^1\text{He}^*$ -Atom und das $^3\text{He}^*$ -Atom aufgetragen. Bei einem Abstand d^+ wird I_{eff} gleich der Austrittsarbeit ϕ und die Resonanzionisation von He^* wird stattfinden sobald $d < d^+$ ist. Die gestrichelten Linien in Abbildung 63 markieren die Austrittsarbeiten für die Cs-Monolage ($\phi = 1.3$ eV; Abbildung 54) und die Cs-Multilage ($\phi = 2.1$ eV; Abbildung 56). Für $\phi = 1.3$ eV ist $d^+ = 3.0 \text{ \AA}$ für $^1\text{He}^*$ und $d^+ = 2.7 \text{ \AA}$ für $^3\text{He}^*$. Das bedeutet, daß RI von $^1\text{He}^*$ und AD von $^3\text{He}^*$ ausschließlich innerhalb dieses Abstandsgebietes von $0.3 \text{ \AA}$ stattfinden müßte im Rahmen des Konversionsmodells von Lee et al. /28/. Für die Cs-Multilage ($\phi = 2.1$ eV) verschiebt sich aber d^+ zu $3.6 \text{ \AA}$ bzw. $3.0 \text{ \AA}$. Obwohl sehr gut möglich ist, daß der Elektronenübergang sich innerhalb eines Abstandsintervalls von $0.3 \text{ \AA}$ vollziehen kann, ist nur schwer ein physikalischer Grund dafür zu finden, weshalb dieses Abstandsintervall relativ zur Oberfläche versetzt ist, wenn sich die Austrittsarbeit ändert. Jedoch soll die Diskussion über die Vorstellung möglicher Konversionsmechanismen nicht überstrapaziert werden. Eine quantenmechanische Beschreibung des Kon-

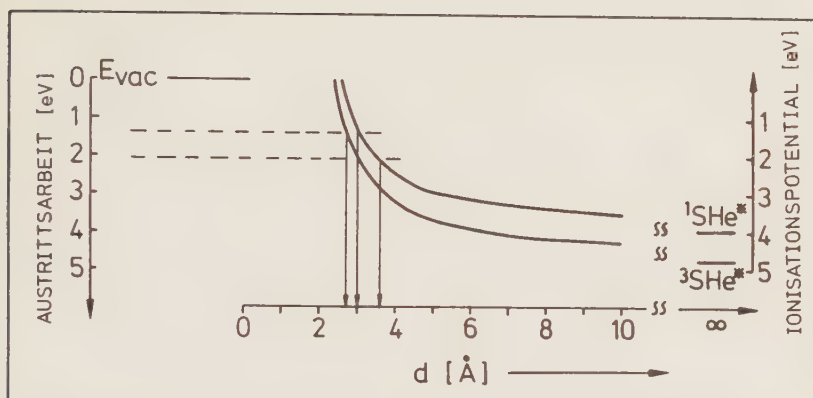


Abbildung 63. Veränderung des Ionisationspotentials der $^1\text{He}^*$ - und $^3\text{He}^*$ -Atome mit dem Abstand d von der Oberfläche aufgrund von Bildladungseffekten /77,78/.

versionsprozesses würde keine Unterschiede ergeben, da der Konversionsprozeß in der Realität nicht in den beschriebenen Einzelschritten, sondern simultan ablaufen wird. Der "Penning-artige Elektronenübergang" in Abbildung 57 erlaubt jedoch eine Vorstellung, die den Prozeß unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe ablaufen läßt, sofern diese klein genug ist um eine Resonanzionisation von $^1\text{He}^*$ zu verhindern. Dies entspricht eher dem experimentellen Befund.

4. SAUBERE ALKALIMETALLOBERFLÄCHEN

Alkalimetalle besitzen Austrittsarbeiten zwischen 2.0 eV und 2.5 eV /50/. Aus diesem Grund kann, wie bereits in Kapitel 3.1.1 gezeigt, mit MDS die elektronische Struktur der äußersten Atomlage dieser Metalle über den AD-Prozeß untersucht werden. In den Abbildungen 66.1 bis 67.2 sind theoretisch berechnete Zustandsdichten /80/ der Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium und Rubidium zusammengestellt. Den Abbildungen ist zu entnehmen, daß die besetzte Zustandsdichte (schraffiert) der Alkalimetalle in guter Näherung die Voraussetzungen der Sommerfeld-Theorie für das freie Elektronengas erfüllt, wonach die Zustandsdichte proportional zur Wurzel aus der Energie ist. Auch die Valenzelektronen der obersten Atomlagen dicker Alkalimetallschichten sollten sich gut durch ein freies Elektronengas beschreiben lassen, da in diesem Bereich der Schicht die Wechselwirkung mit der Cu-Substratoberfläche vernachlässigbar sein sollte. Die elektronische Struktur dieser Schichten sollte daher im Bereich der obersten Atomlage im wesentlichen identisch sein mit der von "echten" Alkalimetallproben.

Im vorliegenden Kapitel werden zunächst die durch Abregung metastabiler Edelgasatome erzeugten Elektronenenergieverteilungen dicker Alkalimetallfilme beschrie-

ben (Kapitel 4.1.1) und die in den MD-Spektren auftretende Valenzbandemission analysiert (Kapitel 4.1.2). Im Anschluß daran folgt ein Vergleich dieser MD-Spektren mit denen von Alkalimetallmonolagen (Kapitel 4.2). Schließlich werden Ergebnisse der Untersuchung der Alkalimetalladsorption in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad auf der Kupfer(110)-Oberfläche vorgestellt (Kapitel 4.3).

4.1. Untersuchung von Alkalimetallmultilagen

Die Dicke der in diesem Kapitel untersuchten Alkalimetallfilme betrug mindestens 10 Atomlagen. Die Kalibrierung der Schichtdicken erfolgte in der in Kapitel 2.2 beschriebenen Weise. Alle Messungen wurden bei einer Probertemperatur von 140 K durchgeführt.

4.1.1. MD- und UP-Spektren von Alkalimetallmultilagen

In Abbildung 68 ist am Beispiel der Cs-Multilage ein Vergleich zwischen einem $^3\text{He}^*$ - und einem UP-Spektrum gezeigt. In beiden Spektren sind die für Cs typischen Emissionsmaxima enthalten, die auf Ionisation der 6s-Valenzzustände sowie der 5p-Rumpfniveaus beruhen. Das MD-Spektrum (Abbildung 68a) zeigt direkt am Fermi-niveau

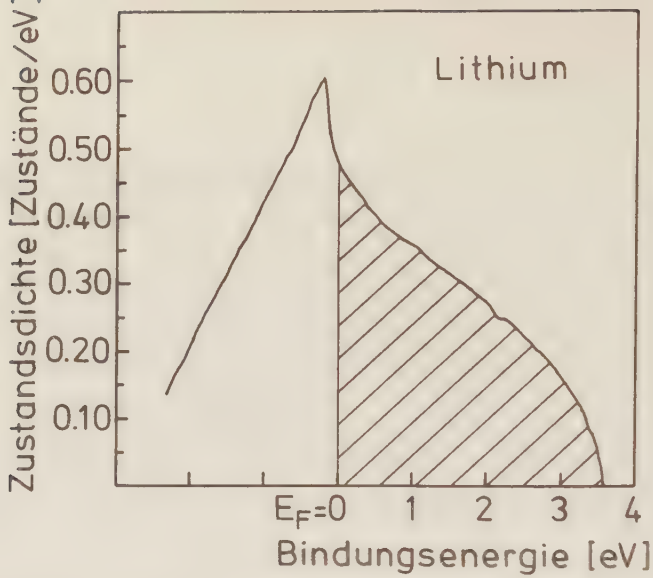


Abbildung 66.1. Theoretisch berechnete Valenzzustandsdichte von Lithium /80/. Der besetzte Anteil ist schraffiert.

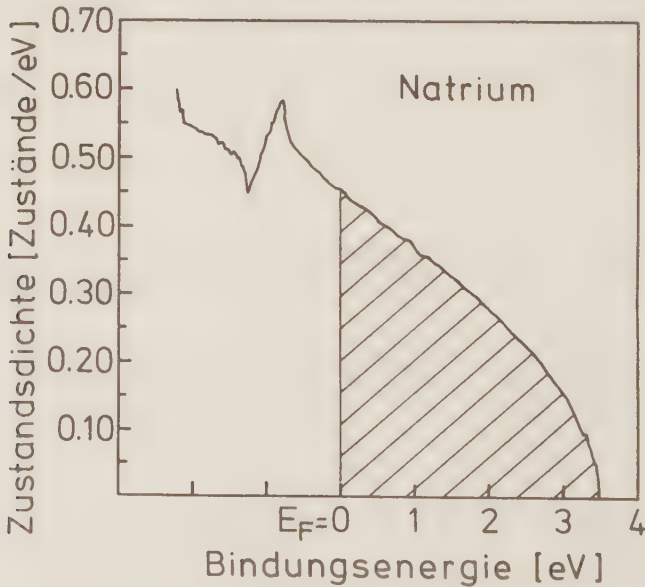


Abbildung 66.2. Theoretisch berechnete Valenzzustandsdichte von Natrium /80/. Der besetzte Anteil ist schraffiert.

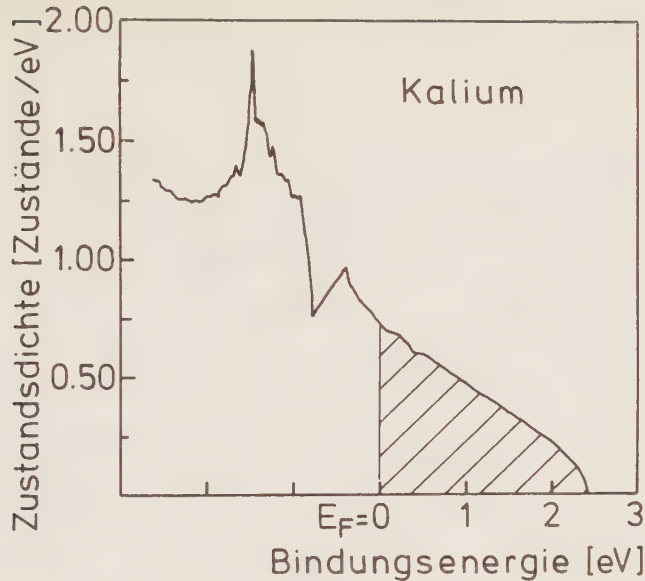


Abbildung 67.1. Theoretisch berechnete Valenzzustandsdichte von Kalium /80/. Der besetzte Anteil ist schraffiert.

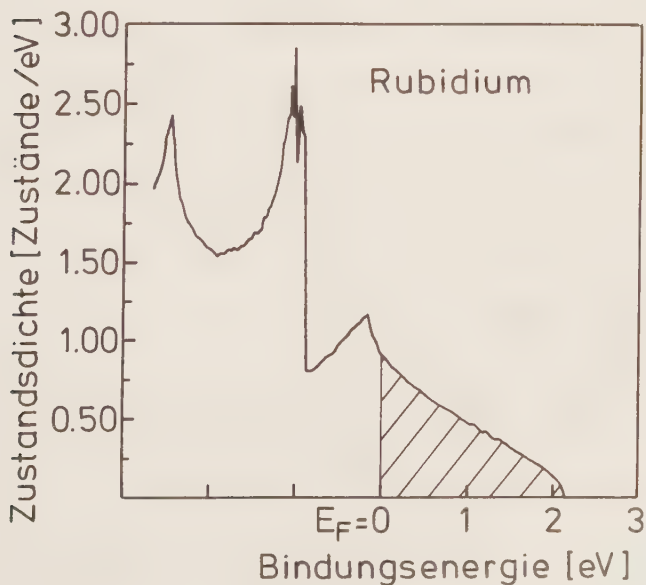


Abbildung 67.2. Theoretisch berechnete Valenzzustandsdichte von Rubidium /80/. Der besetzte Anteil ist schraffiert.

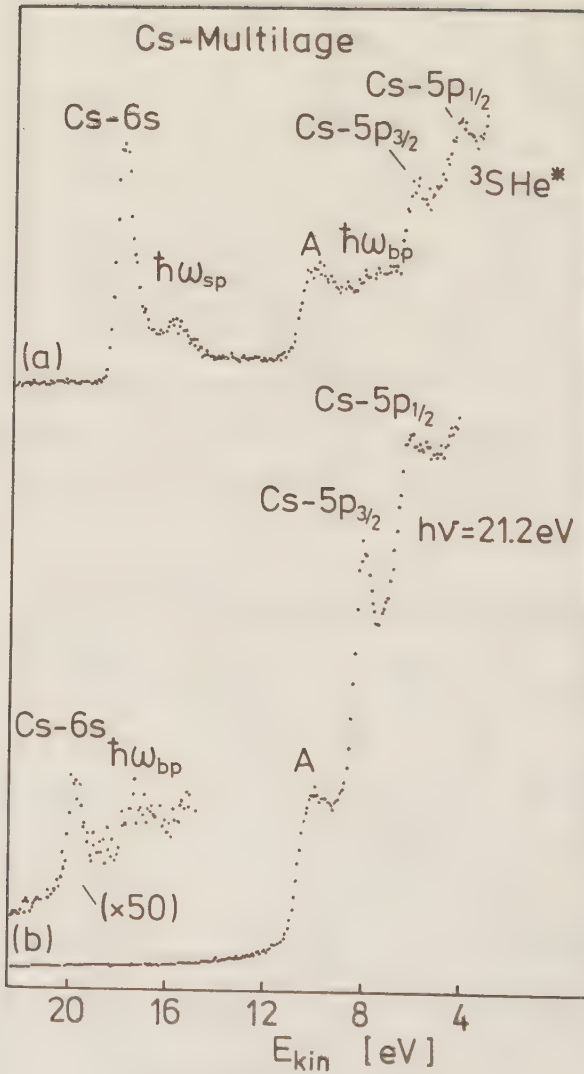


Abbildung 68. $^3\text{SHe}^*$ -Spektrum (a) und UP-Spektrum (b) einer sauberen Cs-Multilage.

intensive Emission aus dem 6s-Valenzband der Cs-Oberfläche wie dies auch bei der Cs-Monolage der Fall ist (Kapitel 3.1.1). Aufgrund des niedrigen Wirkungsquerschnitts der Photonen für s-Zustände besitzt der Valenzbandpeak im UP-Spektrum nur geringe Intensität und ist erst nach einer Vergrößerung des Spektrums zu erkennen (Abbildung 68b). Sowohl beim AD-Prozeß, wie auch beim Photoionisationsprozeß ist die Elektronenemission begleitet von Energieverlusten durch die Anregung von Plasmaschwingungen. Die davon betroffenen Elektronen treten in der Energieverteilung bei einer um die Plasmonenenergie $\hbar\omega$ verminderten kinetischen Energie ($\hat{=}$ höherer Bindungsenergie) auf. Die Volumenplasmaenergie eines freien Elektronengases ist um den Faktor $\sqrt{2}$ größer als die Oberflächenplasmaenergie [81]. Entsprechend der Tatsache, daß MDS nur die oberste Atomlage, UPS aber in erster Linie Volumenzustände prüft, sollten sich die Plasmonenenergieverluste um diesen Faktor unterscheiden. Dies ist in der Tat der Fall. Im $^3\text{He}^*$ -Spektrum liegt der Plasmonenverlustpeak 2.1 eV vom Hauptmaximum entfernt (Abbildung 68a, $\hbar\omega_{\text{sp}}$) und entspricht einem Oberflächenplasmonenenergieverlust [37,58,82]; im UP-Spektrum hingegen beträgt der Plasmonenenergieverlust des Valenzbandpeaks etwa 2.8 eV. Diese Energie entspricht der eines Volumenplasmons [58] der Cs-Schicht (Abbildung 68b, $\hbar\omega_{\text{bp}}$). Der mit A bezeichnete Emissionspeak beruht auf einem Auger-

übergang, der folgendermaßen zustande kommt (Abbildung 70):

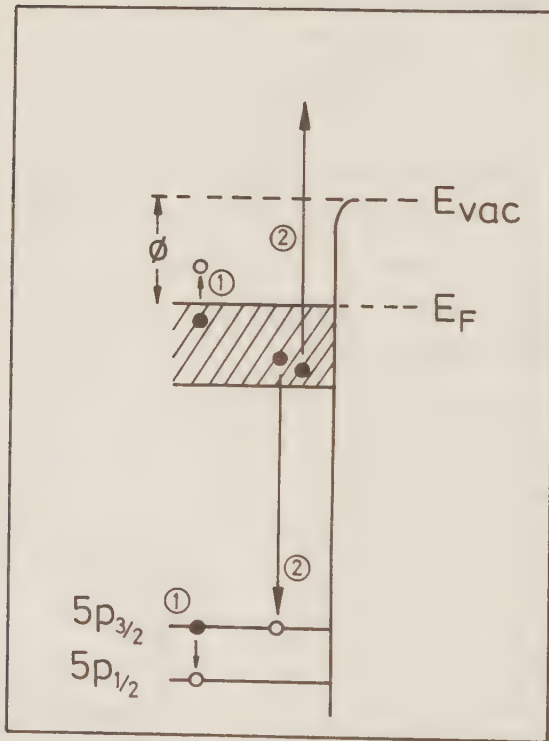


Abbildung 70. Schematisches Energiediagramm für den Coster-Kronig Übergang (1) und den Augerübergang (2) bei der Ionisation der 5p-Zustände metallischen Cäsiums.

Ein Elektron aus dem Cs-Valenzband füllt das Loch im $5p_{3/2}$ -Zustand. Die dabei frei werdende Energie wird auf ein anderes Valenzelektron übertragen, das emittiert wird (O_3VV -Übergang). Der einem Loch im $5p_{1/2}$ -Orbital zugeordnete Übergang (O_2VV) wird durch Coster-Kronig-Prozesse (Abbildung 70) unterdrückt, die um ein bis drei Größenordnungen schneller ablaufen /83/. Auf Coster-Kronig Prozesse und die dadurch verminderte Lebensdauer des $5p_{1/2}$ -Zustandes ist auch dessen Verbreiterung zurückzuführen /58/ (Abbildung 68). Interessant ist, daß im MD-Spektrum (Abbildung 68) die Valenzbandemission von einem Oberflächen-, die Augeremission (A) aber von einem Volumenplasmonenenergieverlust begleitet ist ($\hbar \omega_{bp}$). Dies ist zu verstehen aufgrund der Tatsache, daß zwar über den AD-Prozeß ein Loch im $5p_{3/2}$ -Zustand eines Oberflächenatoms der Cs-Schicht erzeugt wird, die dabei frei werdende Energie aber durchaus auch auf "Volumenelektronen" des Valenzbandes übertragen wird. Im UP-Spektrum ist der entsprechende Peak mit dem $5p_{3/2}$ -Emissionsmaximum überlagert. Die kinetische Energie der über den O_3VV -Augerprozeß emittierten Elektronen ist nur insofern abhängig von der Anregungsenergie des Primärteilchens, als diese ausreichen muß, um das Loch im $5p_{3/2}$ -Zustand zu erzeugen. Daher tritt der Emissionspeak A in UP- und MD-Spektren bei identischer kinetischer Energie auf.

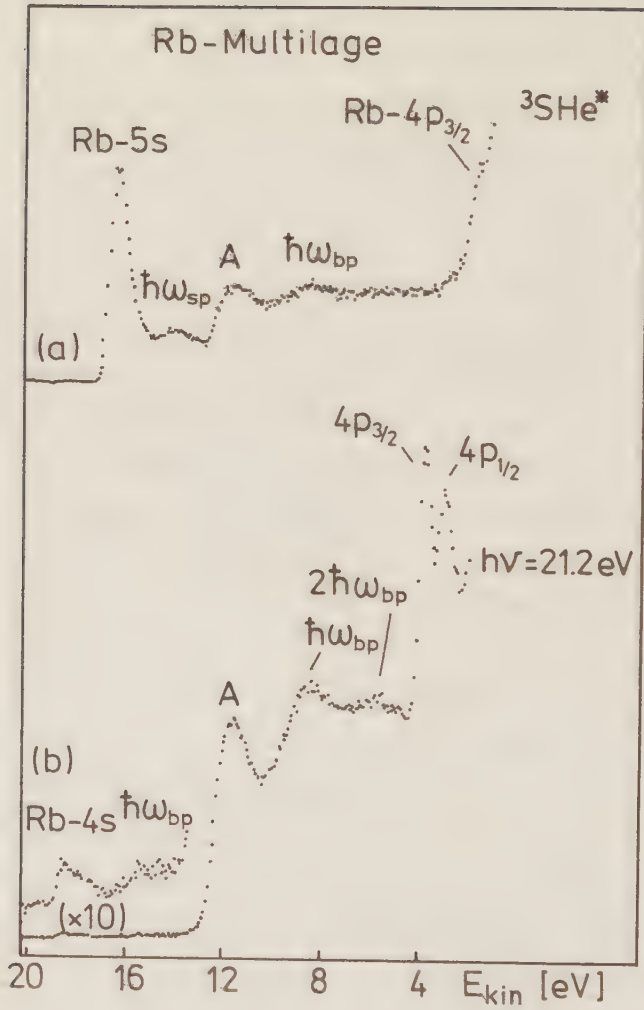


Abbildung 72. ³He*-Spektrum (a) und UP-Spektrum (b) einer sauberen Rb-Multilage.

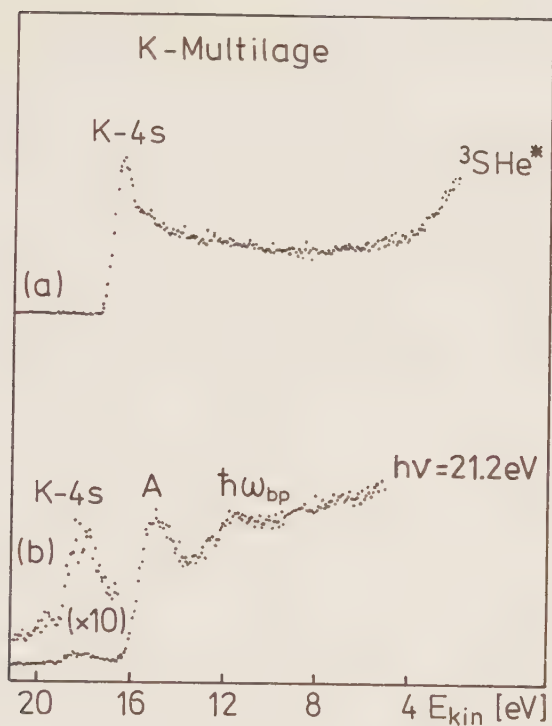


Abbildung 73. $^3\text{He}^*$ -Spektrum (a) und UP-Spektrum (b) einer sauberen K-Multilage.

Analoge Strukturen treten in den MD- und UP-Spektren der Rb-Multilage (Abbildung 72) auf. Wie bei der Cs-Multilage werden mit MDS Oberflächenplasmonen, mit UPS

Volumenplasmonen erzeugt. Die Werte für $\hbar\omega_{sp}$ und $\hbar\omega_{bp}$ von 2.4 eV bzw. 3.2 eV stimmen mit den von Ebbinghaus et al. /58/ gefundenen Daten überein. Der Emissionspeak A ist wiederum auf einen Augerübergang (N_3VV) zurückzuführen /58/ und ist im MD-Spektrum (Abbildung 72a) analog zu Cs (Abbildung 68a) von einem Volumenplasmonenenergieverlust begleitet. Im UP-Spektrum von Rb (Abbildung 72b) ist auch die zweifache Plasmonenenergieverluststruktur ($2\hbar\omega_{bp}$) deutlich ausgeprägt.

Der Augerpeak A ist im Falle der K-Multilage ($M_{23}VV$ /84/) nur noch im UP-Spektrum zu erkennen (Abbildung 73). Wegen der von Cs zu K zunehmenden Ionisierungsenergie der Rumpfniveaus erscheint dieser Peak in den Emissionsspektren (Abbildungen 68, 72 und 73) bei entsprechend höherer kinetischer Energie. Im $^3\text{He}^*$ -Spektrum der K-Multilage (Abbildung 73a) ist dieser Peak überlagert mit dem Emissionsuntergrund von Sekundärelektronen, der aufgrund der von Cs zu K zunehmenden Valenzelektronenkonzentration ebenfalls in dieser Reihenfolge zunimmt.

4.1.2. Der AD-Prozeß als Tunnelübergang eines Elektrons durch eine rechteckige Potentialbarriere

In Abbildung 76 sind $^3\text{He}^*$ -Spektren der Alkalimetalle Li, K, Na, Rb und Cs zusammengestellt. Um eine detaillierte Information über die Valenzbandemission zu erhalten, wurde die Auflösung des Spektrometers durch Erniedrigung der Transmissionsenergie auf 150 meV erhöht und die Spektren auf einer verbreiterten Energieskala aufgenommen. Auffällig ist die allen Spektren gemeinsame Form der Valenzbandemissionsmaxima in Abbildung 76. Nach dem Modell des freien Elektronengases sollte man in den MD-Spektren einen steilen Anstieg direkt am Fermi-niveau und einen wurzelartigen Abfall der Valenzbandpeaks zu höheren Bindungsenergien hin erwarten, entsprechend den besetzten Zustandsdichten der Alkalimetalle (Abbildungen 66.1 bis 67.2). Jedoch spielen, wie bei jedem Elektronenemissionsprozeß, auch beim AD-Prozeß Matrixelementeffekte eine entscheidende Rolle. Da metastabile Atome nicht in die Oberfläche eindringen, ist für den Überlapp mit der Wellenfunktion des $1s$ -Lochzustandes nur der langreichweitige exponentiell abfallende Teil der Metallwellenfunktion $|k\rangle$ vor der Oberfläche maßgebend (Gleichung 24). Im Sommerfeld-Modell für Metalle ist dieser Anteil proportional zu $\exp(-\sqrt{E_B}R)$, wobei E_B die Bindungsenergie der Elektronenzustände bezogen auf die Fermienergie ist und R

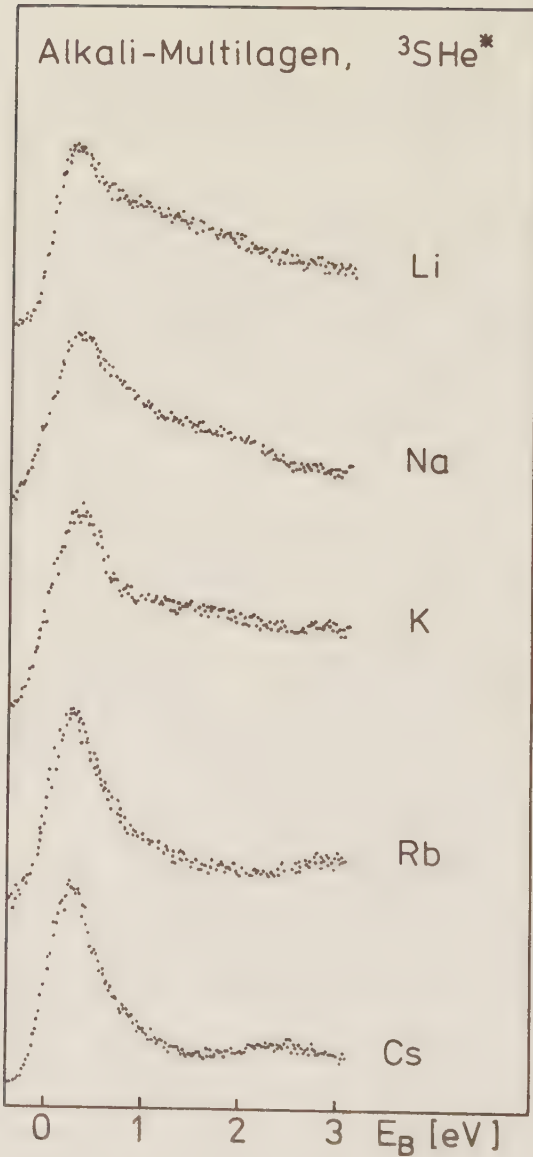


Abbildung 76. $^3\text{He}^*$ -Spektren der Alkalimetall-Multischichten. Die Aufnahme der Spektren erfolgte auf einer gegenüber den Abbildungen 68, 72 und 73 um den Faktor 4 verbreiterten Energieskala.

der Abstand von der Oberfläche. Daher wird der Ionisationsquerschnitt für die Zustände des Valenzbandes der Alkalimetalle direkt am Fermi-niveau besonders hoch sein, da die Wellenfunktionen dieser Zustände den kleinsten Exponenten und damit die größte räumliche Ausdehnung besitzen (Abbildung 77).

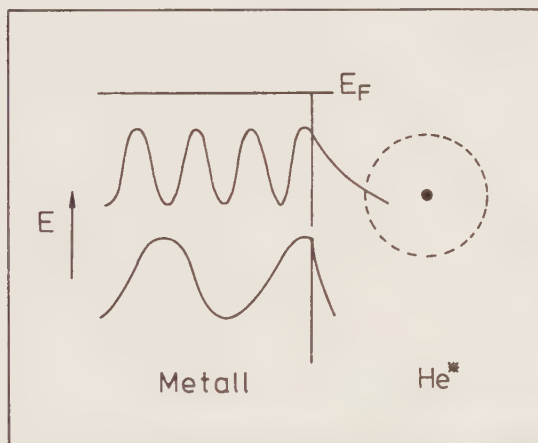


Abbildung 77. Bei der Augerabregung metastabiler He^* -Atome besitzt der Überlapp des $1s$ -Zustandes von He^* mit dem langreichweitigen Anteil der Metallwellenfunktionen umso höhere Wahrscheinlichkeit, je größer deren räumliche Ausdehnung ist.

Nach dieser Vorstellung ist im MD-Spektrum für die Emission aus den Alkalivalenzzuständen ein ausgeprägter Einsatz am Fermi-niveau, sowie eine exponentiell abfallende Intensität zu kleineren kinetischen Energien (höheren Bindungsenergien) hin zu erwarten. Dieses Verhalten ist in den Valenzbandemissionsmaxima der $^3\text{He}^*$ -Spektren von Abbildung 76 gut zu erkennen. Allerdings ist der (bezogen auf E_F) höherenergetische Abfall der Emissionspeaks überlagert von einem Emissionsuntergrund, der auf inelastische Stoßprozesse der primär angeregten Elektronen zurückzuführen ist. Entsprechend der von Cs zu Li zunehmenden Valenzelektronenkonzentration steigt dieser Untergrund von Cs zu Li ebenfalls an. Neuere winkelaufgelöste UPS-Messungen /85/ ergaben, daß bei bestimmten Photonenenergien ein sehr scharfer Emissionspeak direkt am Fermi-niveau in den UP-Spektren auftritt. Dieser Peak wird auf eine Instabilität der elektronischen Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-niveaus zurückgeführt, die eine Ladungsdichtewelle zur Folge hat /85/. Die Emissionsmaxima in den $^3\text{He}^*$ -Spektren beruhen jedoch nicht auf der Existenz einer solchen Ladungsdichtewelle. Dies wurde in Referenz /86/ gezeigt.

Da der AD-Übergang vor der Oberfläche stattfindet und nur die langreichweitigen exponentiell abfallenden Anteile der s-Wellenfunktionen der Alkalimetalle eine

Rolle spielen, kann der AD-Prozeß in guter Näherung durch ein einfaches Modell beschrieben werden (Abbildung 79). Darin wird der AD-Prozeß als ein Tunnelprozeß eines Alkali-Valenzelektrons durch die Oberflächenpotentialbarriere in den $1s$ -Zustand des He^* -Atoms

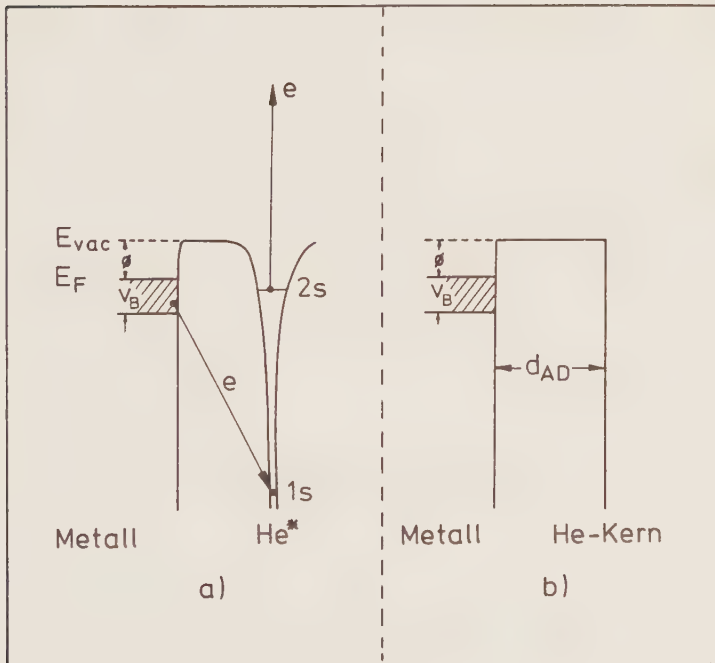


Abbildung 79. Mechanismus (a) und Modellpotential (b) für die Augerabregung metastabiler He^* -Atome an Alkali-metallflächen.

vor der Oberfläche betrachtet. Dieser Zustand ist stark kontrahiert. Das Maximum radialer Ladungsdichte liegt bei einem Kernabstand von $0.3 \text{ \AA} / 51$. Daher kann dieser Zustand im Vergleich zu den ausgedehnten Metall-s-Wellenfunktionen näherungsweise mit dem He-Kern gleichgesetzt werden. Die Oberflächenpotentialbarriere (Abbildung 79a) wird durch ein Rechteck-Potential (Abbildung 79b) angenähert. Durch den Abstand zwischen der Jelliumkante und dem He-Kern ist ein Parameter d_{AD} definiert, der gleichzusetzen ist mit dem Abstand der Auger-Abregung des metastabilen Atoms vor der Oberfläche (Abbildung 79b). Die "intrinsische" Elektronenenergieverteilung, die durch die Abregung des $^3\text{He}^*$ -Atoms bei einem bestimmten Abstand d_{AD} erzeugt wird, ist dann gegeben durch

$$G(E) \sim \Gamma_{AD}(E) \sim \frac{1}{d_{AD}} \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_B + \phi - E)} \cdot d_{AD}\right) \cdot D(E) \quad (80)$$

wobei $D(E)$ die besetzte Zustandsdichte symbolisiert, die für das freie Elektronengas proportional $\sqrt{E}$ ist (Abbildung 81). V_B ist die Valenzbandbreite und ϕ die Austrittsarbeit. Der Ursprung der Energieskala ist definiert durch die Valenzbandunterkante, d.h. $E = V_B - E_B$. E_B ist die Bindungsenergie der Valenzelektronen relativ zum Fermi-niveau. Der Elektronenübergang erfolgt durch Coulombwechselwirkung ($\sim 1/r$). Das Matrixelement für den Elektronenübergang wird in Anlehnung an /3/ als

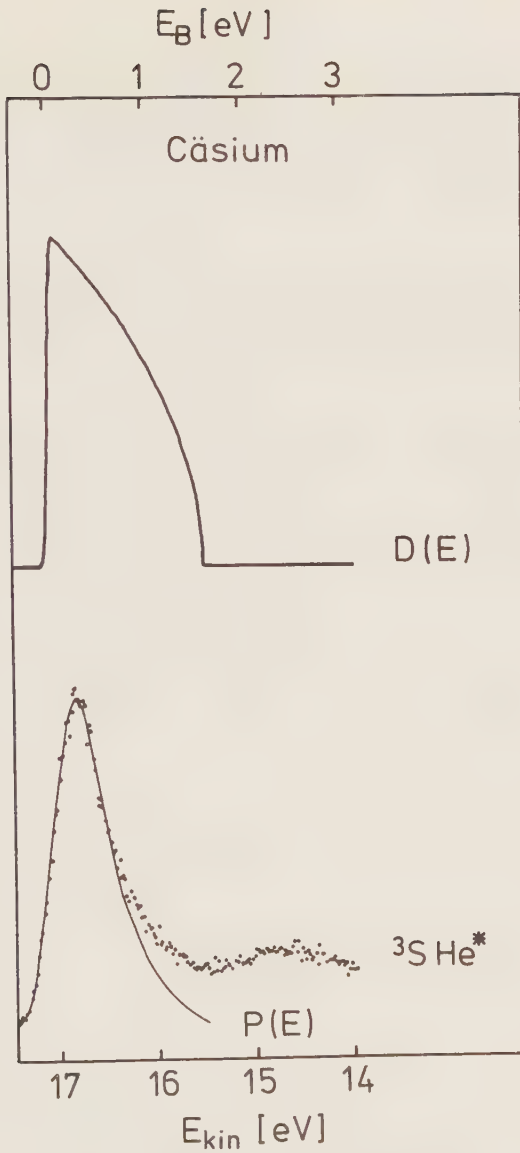


Abbildung 81. Experimentelle Elektronenenergieverteilung (${}^3\text{He}^*$) einer Cs-Oberfläche und angepasste Modellkurve $P(E)$, sowie theoretische Zustandsdichte $D(E)$ von Cäsium nach der Sommerfeld-Theorie.

konstant angenommen und durch $1/d_{AD}$ ersetzt. Die meßbare "extrinsische" Elektronenenergieverteilung wird durch zwei Effekte beeinflusst, die zu einer energetischen Verbreiterung der Spektren führen:

- (i) Das Elektronenspektrometer hat eine begrenzte Auflösung von 150 meV.
- (ii) Der AD-Prozeß läuft nicht bei exakt demselben Abstand vor der Oberfläche für alle metastabilen $^3\text{He}^*$ -Atome ab, sondern innerhalb einer Wahrscheinlichkeitsverteilung die durch Γ_{AD} bestimmt ist. Da auch die effektive Anregungsenergie E_{eff} mit dem Abstand variiert, führt dies zu einer zusätzlichen Verbreiterung der Emissionsmaxima /12,62/.

Beide Effekte sind in einer Gaußfunktion mit dem Parameter r

$$A(\epsilon) \sim \frac{1}{r} \exp \left[-\left(\frac{\epsilon}{r} \right)^2 \right] \quad (82)$$

enthalten, mit der $G(E)$ gefaltet werden muß, um die meßbare "extrinsische" spektrale Verteilung der beim AD-Prozeß emittierten Elektronen zu erhalten:

$$P(E) = C \cdot \int_{-\epsilon_0}^{\epsilon_0} d\epsilon \cdot G(E-\epsilon) \cdot A(\epsilon) \quad (83)$$

d_{AD} in $G(E)$ muß nun ersetzt werden durch den durchschnittlichen Abstand $\langle d_{AD} \rangle$. Der Anstieg der Emissionsmaxima am Fermi-niveau (Abbildung 76), der im Idealfall unendlich steil ist, bestimmt direkt den Parameter r . Eine mögliche zusätzliche Verbreiterung aufgrund der Fermi-Dirac Verteilung kann vernachlässigt werden. Für r ergaben sich Werte von 220 - 250 meV. Die Valenzbandbreiten V_B der Alkalimetalle wurden der Literatur entnommen /87/, die Austrittsarbeiten ϕ gemäß Kapitel 3.1.1 experimentell bestimmt. Diese Werte sind in Tabelle 88 angegeben.

Damit ist $\langle d_{AD} \rangle$, der mittlere Abstand bei dem der AD-Prozeß stattfindet, der einzige unbekannte Parameter in $P(E)$. Diese Größe kann nun bestimmt werden durch Berechnung von $P(E)$ für verschiedene Werte von $\langle d_{AD} \rangle$ bis die optimale Anpassung an die Meßkurve erreicht ist. Der Fehler für $\langle d_{AD} \rangle$ ergibt sich aus dem jeweils größten bzw. kleinsten Wert für $\langle d_{AD} \rangle$, bei dem noch eine Anpassung von $P(E)$ an die experimentellen Valenzbandpeaks erreicht werden kann. Die ausgezeichnete Kurve in Abbildung 81 ($P(E)$) zeigt den besten Fit, der mit dieser Methode im Falle von Cäsium erhalten wird. Ein-

flüsse auf $P(E)$ durch die Variation von ϕ oder V_B sind vernachlässigbar solange ϕ bzw. V_B kleiner oder gleich etwa 1.3 eV ist. Das Modell ist daher ungeeignet zur Bestimmung der realen Breite der Alkalimetallvalenzbänder. Dies zeigt aber andererseits, daß der exponentielle Abfall der Emissionspeaks zu höheren Bindungsenergien hin im wesentlichen nur von $\langle d_{AD} \rangle$ abhängt. Daher kann $\langle d_{AD} \rangle$ sehr genau und eindeutig bestimmt werden. Die Änderung des Ionisationspotentials des metastabilen Atoms aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche ist im Modell ebenfalls enthalten und durch den Einsatz der Spektren (Abbildungen 76 und 81) bzw. den Parameter r gegeben. Das Modell ist also auch weitgehend unabhängig von Einflüssen, die durch die Wechselwirkung des metastabilen Atoms mit der Oberfläche zustande kommen. Dieses Modell berücksichtigt nicht den Einfluß des metastabilen Atoms auf die Oberflächenpotentialbarriere, z.B. durch Bildkrafteffekte, und keine Matrixelementeffekte. Die Wechselwirkung des metastabilen Atoms mit der Metalloberfläche führt zu einer Erniedrigung der Potentialbarriere und einer eher dreiecksähnlichen Form. Dies bedeutet, daß ϕ in Gleichung (80) als eine Funktion des Abstands R durch $\phi(R)$ ersetzt und im Exponenten über R integriert werden müßte. Das führt zu einer effektiven Austrittsarbeit ϕ_{eff} , deren Wert abhängig von E_B ist. Da aber eine Variation von ϕ in einem weiten Bereich kaum Einfluß auf die Form von $P(E)$

hat, spielt im Modell die Verwendung einer Rechteck-Potentialbarriere eine geringe Rolle. Matrixelementeffekte können $G(E)$ durchaus beeinflussen. Jedoch zeigen die experimentellen Ergebnisse, daß der exponentielle Faktor in Gleichung 80, der den exponentiellen Abfall der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb des Metalls beschreibt, entscheidend die MD-Spektren prägt. $G(E)$ kann als der Überlapp der Metallwellenfunktionen mit dem $1s$ -Zustand der metastabilen Atome im Abstand d_{AD} vor der Oberfläche verstanden werden, multipliziert mit der Elektronenzustandsdichte $D(E)$. Dies ist sicherlich der entscheidende Beitrag für die AD-Übergangswahrscheinlichkeit im Falle von einfachen s -Band Metallen. Daher ist nicht zu erwarten, daß Matrixelementeffekte im Rahmen einer komplizierten Modellrechnung einen entscheidend veränderten funktionalen Zusammenhang für $G(E)$ ergeben. In Abbildung 86 sind sämtliche an die Valenzbandpeaks der Alkalimetalle angepaßten $P(E)$ -Modellkurven gezeigt. Aufgrund des Emissionsuntergrundes, der im Modell natürlich nicht enthalten ist, weicht $P(E)$ von den experimentellen Energieverteilungen zu höheren Bindungsenergien hin ab. Abbildung 86 zeigt jedoch eindeutig, daß die gemessenen Emissionspeaks mit dem einfachen Modell für $P(E)$ beschreibbar sind. Dieses Modell erlaubt den Abstand $\langle d_{AD} \rangle$ zu bestimmen, bei dem der AD-Prozeß mit maximaler Wahrscheinlichkeit abläuft.

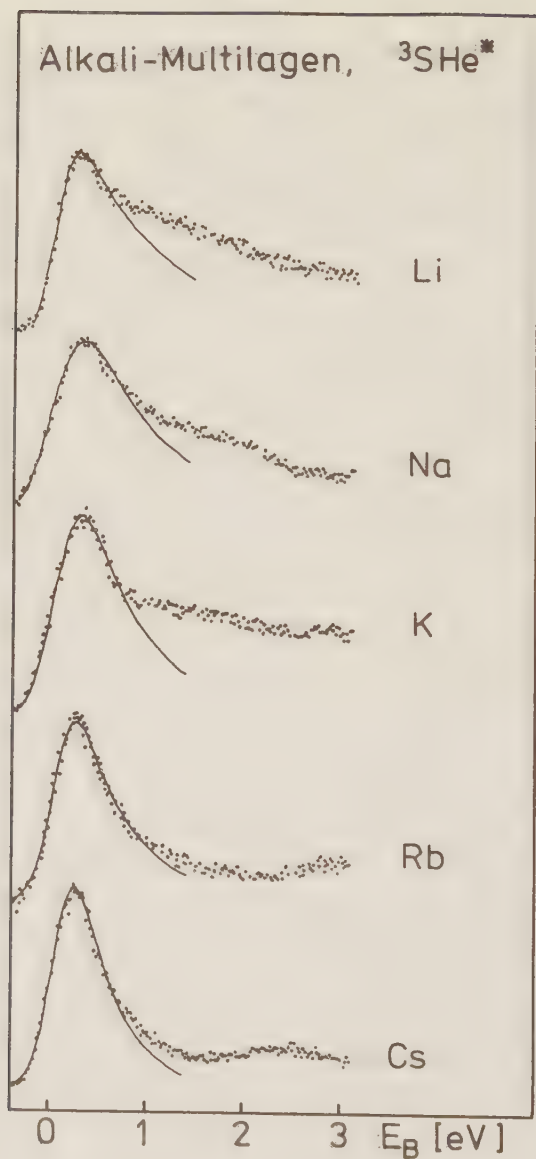


Abbildung 86. Experimentelle Elektronenenergieverteilungen ($^3\text{He}^*$) der Alkalimetalloberflächen (Punkte) und angepaßte $P(E)$ -Modellkurven (durchgezogene Linien).

4.1.2.1. Der Abstand der Augerabregung

Mit obigem Modell kann der mittlere Abstand $\langle d_{AD} \rangle$ der Augerabregung zum ersten Mal experimentell bestimmt werden. Bisher wurde meist der klassische Umkehrpunkt der Trajektorie von X^* vor der Oberfläche als $\langle d_{AD} \rangle$ angenommen /3/. Aus der Verschiebung des Valenzniveaus von He^* vor einer Oberfläche aufgrund der Elektron-Elektron Abstoßung und des Bildkraftpotentials konnte indirekt $\langle d_{AD} \rangle$ abgeschätzt werden /15/. Es ergaben sich Werte von 3.5 Å bis 5 Å /15/. Die im Rahmen des in Kapitel 4.1.2 vorgestellten Modells bestimmten Werte für $\langle d_{AD} \rangle$ sind in Tabelle 88 für die verschiedenen Alkalimetalloberflächen aufgelistet. Sie liegen zwischen 3 Å und 5 Å, also im erwarteten Abstandsbereich. Dies ist eine zusätzliche Bestätigung dieses Modells. Die Abstände nehmen in derselben Reihenfolge zu, wie die Gitterkonstanten der untersuchten Alkalimetalle, also von Li zu Cs (Abbildung 88). Ein He^* -Atom ist chemisch verwandt mit einem Li-Atom. Aus diesem Grund sollte die Wechselwirkung von He^* mit einer Alkalimetalloberfläche ähnlich sein wie die von Li. Die letzte Spalte von Tabelle 88 enthält die Summe der Radien der Alkalimetalle (A) und des Radius von Li, d_{A-Li} , wie sie durch den Abstand nächster Nachbarn im Metallgitter gegeben sind. Die Werte für d_{A-Li} sind ebenfalls in

	ϕ (eV)	V_B (eV)	$\langle d_{AD} \rangle$ (Å)	d_{A-Li} (Å)
Li	2.4 ± 0.1	4.74	3.1 ± 0.4	3.0
Na	2.4 ± 0.1	3.24	4.0 ± 0.4	3.3
K	2.3 ± 0.1	2.12	4.4 ± 0.3	3.8
Rb	2.0 ± 0.1	1.85	4.6 ± 0.4	3.9
Cs	2.0 ± 0.1	1.59	5.1 ± 0.3	4.1

Tabelle 88. Experimentelle Austrittsarbeiten ϕ , Valenzbandbreiten V_B /87/, wahrscheinlichster Abstand $\langle d_{AD} \rangle$ und Summe der (Alkali + Li)-Atomradien d_{A-Li} .

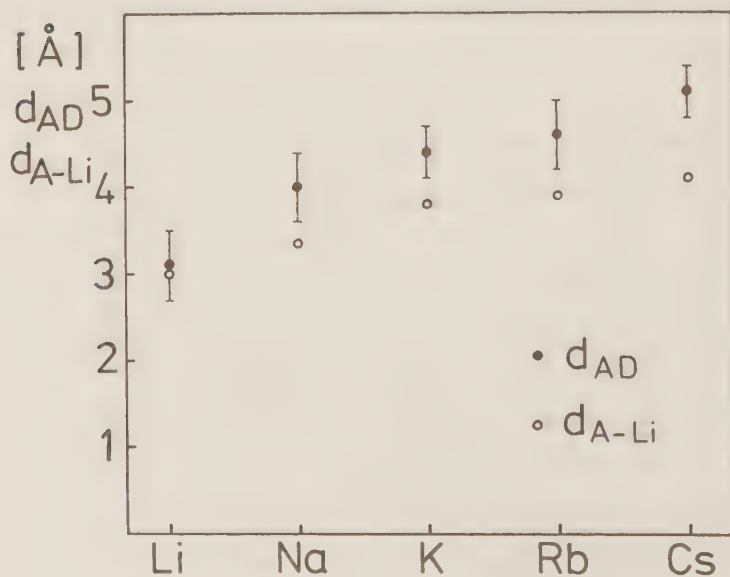


Abbildung 88. Wahrscheinlichster Abstand $\langle d_{AD} \rangle$ und Summe der (Alkali + Li)-Atomradien d_{A-Li} .

Abbildung 88 eingetragen. Sie zeigen denselben Trend wie $\langle d_{AD} \rangle$, sind aber systematisch niedriger. In der Gasphasen-Penningelektronenspektroskopie werden entweder Elektronenenergieverteilungen /62/ oder differentielle Wirkungsquerschnitte gestreuter metastabiler Edelgasatome /54/ mit Modellrechnungen verglichen, um daraus das Wechselwirkungspotential der metastabilen Atome mit verschiedenen Targetatomen zu bestimmen. Diese Untersuchungen ergaben zum einen, daß das Maximum der AD-Übergangswahrscheinlichkeit etwa beim Gleichgewichtsabstand ($R_{\min}$) zu finden ist und zum anderen, daß $R_{\min}$ für He^* größer ist als für Li /54/. Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß derselbe Trend für Festkörperoberflächen gefunden wird: $\langle d_{AD} \rangle$ ist größer als $d_{A-\text{Li}}$ (Abbildung 88). Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß der AD-Prozeß nicht bevorzugt am klassischen Umkehrpunkt abläuft, sondern in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes. Dies wird weiterhin unterstützt durch einen experimentell bestimmten ΔE^* -Wert (Abbildung 31) von 0.3 eV bei der Abregung von He^* an den untersuchten Alkalimetalloberflächen. ΔE^* -Werte größer 0 werden erwartet, wenn der AD-Übergang im attraktiven Anteil des Wechselwirkungspotentials V^* stattfindet und nicht am klassischen Umkehrpunkt. Selbstverständlich ist eine grundlegendere theoretische Behandlung des Problems erforderlich, um die Relation zwischen der Potentialkurve und $\langle d_{AD} \rangle$ endgültig zu

klären. Das hier vorgestellte einfache Modell ist jedoch ein erster Schritt, um detaillierte Information über den AD-Prozeß an Festkörperoberflächen zu erhalten und die experimentellen Ergebnisse auf ähnliche Weise auszuwerten, wie es in der Gasphasen-Penningelektronenspektroskopie schon seit Jahren geschieht.

Den gefundenen Werten für $\langle d_{AD} \rangle$ im Bereich von 3 Å bis 5 Å ist weiterhin zu entnehmen, daß metastabile Edelgasatome den langreichweitigen Anteil der lokalen Oberflächenzustandsdichte (SDOS) untersuchen. Dadurch wird evident, daß die Elektronenenergieverteilungen, die man mit MDS erhält, nicht direkt ein Abbild der SDOS (das würde bedeuten $\langle d_{AD} \rangle$ gegen 0) ergeben. MD-Spektren enthalten die SDOS so, wie sie von einem Gasatom "gesehen" wird, das sich der Oberfläche nähert. Die Kenntnis von $\langle d_{AD} \rangle$ ist daher wesentlich für das Verständnis des AD-Prozesses und eine korrekte Interpretation der MD-Spektren von Festkörperoberflächen.

4.1.2.2. Die Übergangsrate für den Konversionsprozeß von $^1\text{SHe}^*$ - zu $^3\text{SHe}^*$ -Atomen

In diesem Kapitel soll das Modell für den AD-Prozeß (Kapitel 4.1.2) zur Abschätzung der Übergangsrate $\Gamma_{1\text{S} \rightarrow 3\text{S}}$ für die Konversion von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ -Atomen angewandt werden. Abbildung 92 zeigt den hochenergetischen Bereich des $^1\text{SHe}^*$ -Spektrums einer Cs-Multilage mit dem durch $^3\text{SHe}^*$ -Abregung induzierten Hauptmaximum (Abbildung 92b) und dem durch direkte Abregung von $^1\text{SHe}^*$ erzeugten Emissionsmaximum (Abbildung 92a), das vergleichsweise geringe Intensität besitzt (siehe Kapitel 3.4). An beide Emissionsmaxima wurden P(E)-Modellkurven angepaßt. Zwei wesentliche Unterschiede sind sofort zu erkennen:

- (i) Der $^1\text{SHe}^*$ induzierte Emissionspeak (a) besitzt eine geringere Halbwertsbreite als der $^3\text{SHe}^*$ -induzierte (b).
- (ii) Der Anstieg bei höchster kinetischer Energie ist beim $^1\text{SHe}^*$ -induzierten Peak (a) steiler als beim $^3\text{SHe}^*$ -induzierten (b). Der Gaußparameter r für $P(E)_{1\text{SHe}^*}$ entspricht genau der Spektrometerauflösung von 150 meV. Der $^1\text{SHe}^*$ -induzierte Emissionspeak (a) weist also keine zusätzliche Verbreiterung aufgrund der "Energieunschärfe" des AD-Prozesses auf (Kapitel 4.1.2).

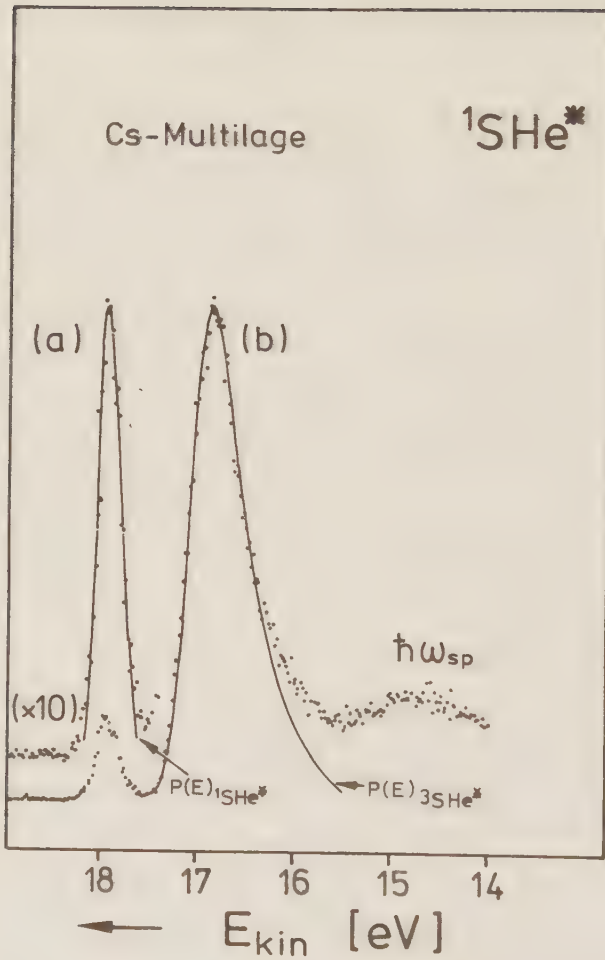


Abbildung 92. $P(E)$ -Modellkurven für die durch Abregung von $^1\text{SHe}^*$ -Atomen (a) und $^3\text{SHe}^*$ -Atomen (b) erzeugten Valenzbandemissionsmaxima von Cäsium. Als Primärteilchen wurde $^1\text{SHe}^*$ verwendet. Aufgrund der Konversion von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ entsteht der Hauptpeak (b) jedoch durch Abregung von $^3\text{SHe}^*$ -Atomen.

Aus (ii) ist zu schließen, daß die Abregung von metastabilen $^1\text{SHe}^*$ -Atomen in einem Abstandsbereich vor der Oberfläche stattfindet, in dem die $(\text{He}^* - \text{Metall})$ -Potentialkurve noch horizontal verläuft. In diesem Fall bewirkt die "Abstandsunschärfe" aufgrund der endlichen AD-Übergangsrate (siehe Kapitel 4.1.2.1) keine "Energieunschärfe" der emittierten Elektronen. Der AD-Übergang der $^1\text{SHe}^*$ -Atome erfolgt also bei größeren Abständen als dem Abstand, bei dem die Abregung der $^3\text{SHe}^*$ -Atome mit maximaler Wahrscheinlichkeit abläuft. Der Abstand bei dem AD-Übergänge aus dem $^1\text{SHe}^*$ Zustand erfolgen können, muß groß sein, damit $\Gamma_{1\text{S} \rightarrow 3\text{S}}$ noch hinreichend klein ist, um zumindest einen gewissen Bruchteil der $^1\text{SHe}^*$ -Atome über AD abregen zu lassen. Jedoch wird auch in diesem Abstandsbereich die Konversion von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ wahrscheinlicher sein als die Augerabregung der $^1\text{SHe}^*$ -Atome, da für $\Gamma_{1\text{S} \rightarrow 3\text{S}}$ der Überlapp der räumlich im Vergleich zur $1s$ -Wellenfunktion wesentlich ausgedehnteren $2s$ -Wellenfunktionen mit den besetzten Metallzuständen entscheidend ist (Kapitel 3.4). Deshalb kommen überhaupt für den AD $\langle 1s | k(E) \rangle$ -Überlapp (Gleichung 24) nur diejenigen Wellenfunktionen besetzter Metallzustände $|k(E)\rangle$ mit sehr großer räumlicher Ausdehnung in Betracht. Dies trifft nur für den Anteil der Oberflächenzustandsdichte zu, der nahe am Fermi-niveau lokalisiert ist. Die Zustände mit Wellenfunktionen geringerer räumlicher Ausdehnung werden

durch einen effektiven Konversionsprozeß von einem $^1\text{SHe}^*$ -AD-Prozeß ausgeschlossen. Daher muß man eine deutlich schmalere Energieverteilung der über den AD-Prozeß mit $^1\text{SHe}^*$ -Atomen emittierten Elektronen erwarten, als dies für den $^3\text{SHe}^*$ -Anteil der Fall ist. Dies wird in der Tat experimentell beobachtet (Abbildung 92).

Eine Anpassung von $P(E)$ an den $^1\text{SHe}^*$ induzierten Emissionspeak (Abbildung 92a) liefert einen Abstandsparemeter $d'_{\text{AD}} = 50 \text{ \AA}$. Bei diesem Abstand ist ein $\langle 1s | k(E) \rangle$ -Überlapp nicht möglich, sodaß Penningionisation unrealistisch ist. Der große (scheinbare) Wert für d'_{AD} kommt dadurch zustande, daß die Übergangsrate $\Gamma_{\text{AD},1\text{S}}$ für den AD-Prozeß aus dem Singulettzustand wesentlich von der Konversionsrate $\Gamma_{1\text{S} \rightarrow 3\text{S}}$ beeinflusst wird: Die Übergangsrate $\Gamma_{\text{AD},1\text{S}}$ für die Abregung eines metastabilen $^1\text{SHe}^*$ -Atoms ist abhängig von der Überlebenswahrscheinlichkeit des $^1\text{SHe}^*$ -Atoms bezüglich der Konversion in ein $^3\text{SHe}^*$ -Atom. $\Gamma_{\text{AD},1\text{S}}$ und $\Gamma_{1\text{S} \rightarrow 3\text{S}}$ sind konkurrierende Prozesse. Die Überlebenswahrscheinlichkeit für ein $^1\text{SHe}^*$ -Atom im Hinblick auf die Konversion in ein $^3\text{SHe}^*$ -Atom ist in erster Näherung gegeben durch

$$P_{1\text{S}} \sim \exp\left(-\frac{\Gamma_{1\text{S} \rightarrow 3\text{S}}}{\nu_1} \cdot s\right) \quad (94)$$

Dabei ist $v_{\perp}$ die Geschwindigkeit des metastabilen Atoms senkrecht zur Oberfläche und s der Abstand zur Oberfläche. Die Rate $\Gamma_{AD,1S}$ wird demnach durch P_{1S} reduziert zu

$$\Gamma_{AD,1S}(E) \sim \frac{1}{d_{AD}} \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_B - \epsilon - E)} \cdot d_{AD}\right) \cdot D(E) \cdot P_{1S} \quad (95a)$$

$\Gamma_{AD,1S}$ kann analog zu Gleichung 80 auch folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\Gamma_{AD,1S}(E) \sim \frac{1}{d'_{AD}} \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_B - \epsilon - E)} \cdot d'_{AD}\right) \cdot D(E) \quad (95b)$$

Aus den Gleichungen 95a und 95b kann mit der Kenntnis von d_{AD} ein Wert für die Konversionsrate $\Gamma_{1S \rightarrow 3S}$ abgeschätzt werden. Falls keine Konversion von $^1\text{He}^*$ zu $^3\text{He}^*$ stattfinden würde ($\Gamma_{1S \rightarrow 3S} = 0$), sollte d_{AD} für $^1\text{He}^*$ nicht deutlich von d_{AD} für $^3\text{He}^*$ verschieden sein ($d_{AD} = d'_{AD}$). d_{AD} für $^1\text{He}^*$ in Gleichung 95a kann also durch die Werte für $^3\text{He}^*$ gut angenähert werden. Diese Annahme wird durch Experimente mit metastabilen Edelgasatomen in der Gasphase gut unterstützt /54,62/. Setzt man in Gleichung 95a für $v_{\perp}$ den experimentell bestimmte Wert von 2000 m/s ein, für d'_{AD} und d_{AD} , die aus der Anpassung von $P(E)$ an die $^1\text{He}^*$ und $^3\text{He}^*$ Emissionsmaxima ermittelten Werte ($d'_{AD} = 50 \text{ \AA}$; $d_{AD} = 5 \text{ \AA}$) und für s einen Abstand von $10 \text{ \AA}$, so erhält man für $\Gamma_{1S \rightarrow 3S}$ einen Wert von 10^{14} s^{-1} . Der Wert für s ist

sicher eine obere Grenze, da für Abstände größer als $10 \text{ \AA}$ ein Überlapp von Wellenfunktionen wie er für einen AD-Prozeß notwendig ist, auszuschließen ist /89/. Kleinere Werte von s würden zu größeren $\Gamma_{1S \rightarrow 3S}$ führen, sodaß der Wert von 10^{14} s^{-1} eher als untere Grenze anzusehen ist. Dieser Wert übersteigt den Wert für Γ_{AD} ($10^{13} \text{ s}^{-1} /54/$) um etwa eine Größenordnung und steht im Einklang mit dem experimentellen Befund, daß der überwiegende Anteil der $^1\text{He}^*$ -Atome in $^3\text{He}^*$ -Atome übergeht bevor ein AD-Übergang erfolgen kann.

4.2. Untersuchung von Alkalimetall-Monolagen

Ein Vergleich zwischen den $^1\text{He}^*$ -Spektren von Monolagen und dicken Filmen der Alkalimetalle K, Rb und Cs, adsorbiert auf Cu(110) ist in Abbildung 97 gezeigt. Als wesentlicher Unterschied ist zu erkennen, daß im Falle der Alkalimetall-Monolagen bei der Elektronenemission keine Plasmonenverluststrukturen bzw. Auger-Übergänge auftreten, wie sie typisch sind für die Emissionsspektren der Multilagen. Dies ist folgendermaßen zu verstehen: Die Monolagen besitzen zwar metallischen Charakter /46,90,91/, jedoch sind die Valenzelektronen auch an der Chemisorptionsbindung mit der Substratoberfläche beteiligt. Dadurch ist die Konzentration an freien Elektronen bei den Monolagen im Vergleich zu den

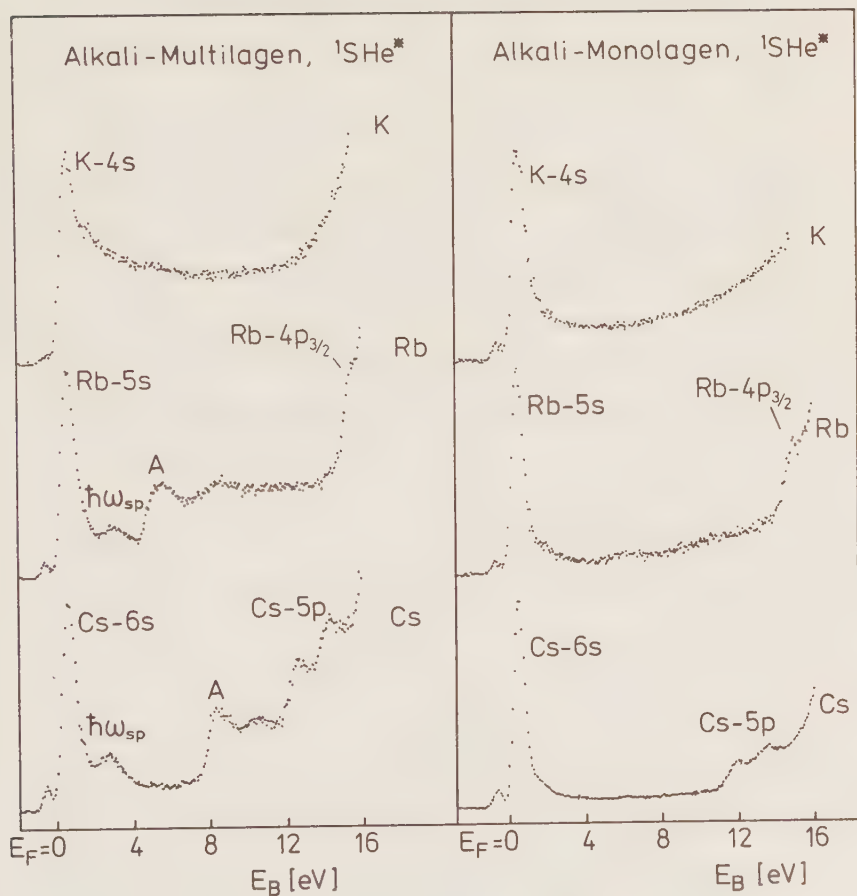


Abbildung 97. Vergleich der 1SHe^* -Spektren von Alkalimetall-Multilagen und Alkalimetall-Monolagen.

Multilagen gering. Daher reicht einerseits die Valenzelektronenkonzentration bei den Monolagen nicht aus, um den in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Augerübergang mit meßbarer Wahrscheinlichkeit ablaufen zu lassen, da in diesem Prozeß zwei Elektronen aus dem Valenzband beteiligt sind. Andererseits ist die mittlere freie Weglänge für Elektronen bei den Monolagen größer als bei den Multilagen, wodurch auch die Wahrscheinlichkeit für inelastische Stöße der primär angeregten Elektronen abnimmt. Daher treten in den Spektren der Monolagen einerseits keine Plasmonenverluststrukturen auf, andererseits ist der Emissionsuntergrund, der auf inelastisch gestreute Elektronen und Sekundärelektronen zurückzuführen ist, geringer. Letzteres ist besonders deutlich am Beispiel von Kalium zu sehen (Abbildung 97).

Die Valenzbandemissionsmaxima der Monolagen wurden analog zu den Multilagen auf einer verbreiterten Energieskala aufgenommen und im Rahmen des in Kapitel 4.1.2 vorgestellten Modells ebenfalls untersucht. Sie sind in Abbildung 99 zusammen mit den angepaßten $P(E)$ -Modellkurven gezeigt. Abbildung 99 ist zu entnehmen, daß auch die Valenzbandpeaks gut mit den $P(E)$ -Kurven übereinstimmen. Jedoch liefert das Modell im Falle der Monolagen sehr große Abstandsparameter $\langle d_{AD} \rangle$ zwischen 10 Å und 14 Å (Abbildung 101). Obwohl der Gaußparameter

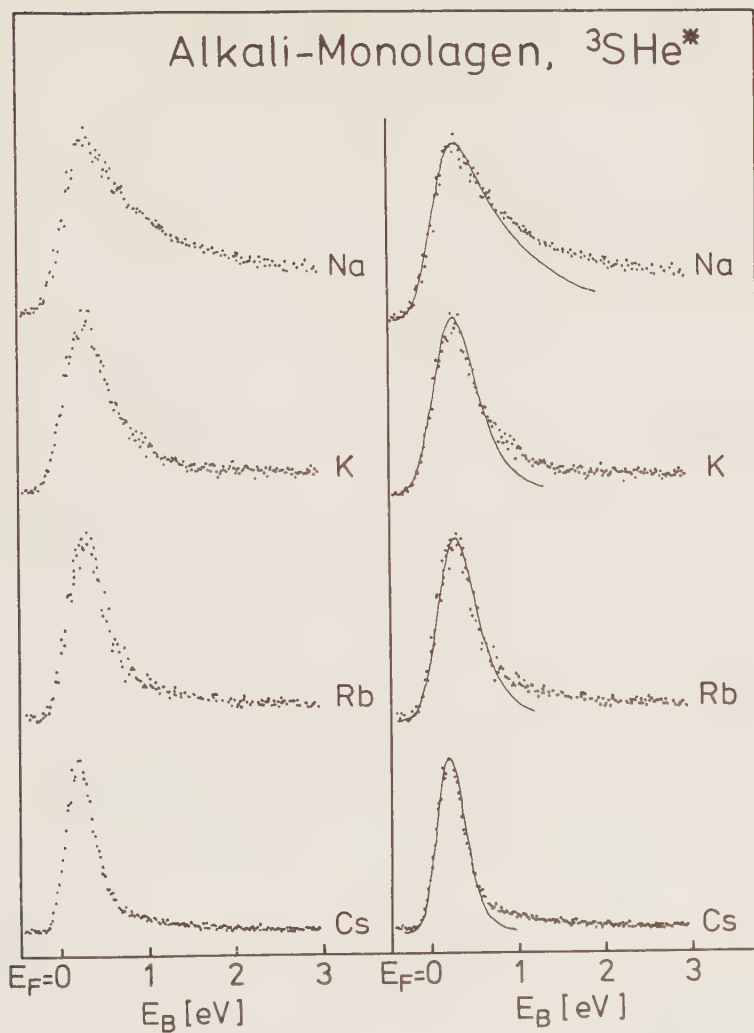


Abbildung 99. $^3\text{He}^*$ -Spektren der Alkalimetall-Monolagen (Punkte) und angepaßte $P(E)$ -Modellkurven (durchgezogene Linien).

r (Gleichung 82) genau der Spektrometerauflösung entspricht, was in Verbindung mit der Argumentation von Kapitel 4.1.2.2 darauf hindeutet, daß der AD-Prozeß in der Tat bei größeren Abständen abläuft, sind die gefundenen Abstandswerte zu groß für einen effektiven Überlapp zwischen dem 1s-Orbital im $^3\text{He}^*$ und der Wellenfunktion eines besetzten Metallzustandes /89/. Die Ursache für diese Diskrepanz liegt wahrscheinlich darin, daß die Voraussetzungen des freien Elektronengases, das dem Metall für die berechneten $P(E)$ -Kurven zugrundeliegt, für die Alkali-Monolagen nicht erfüllt sind. Bandstrukturrechnungen für die Monolagen von Alkalimetallen lieferten Werte für V_B , die durchwegs niedriger sind als für die Festkörper der Alkalimetalle /92/. Leider existieren keine vergleichbaren Daten für adsorbierte Monolagen. Jedoch ist unschwer einzusehen, daß adsorbierte Alkalimetall-Monolagen sich noch weit- aus weniger durch ein Modell des freien Elektronengases beschreiben lassen.

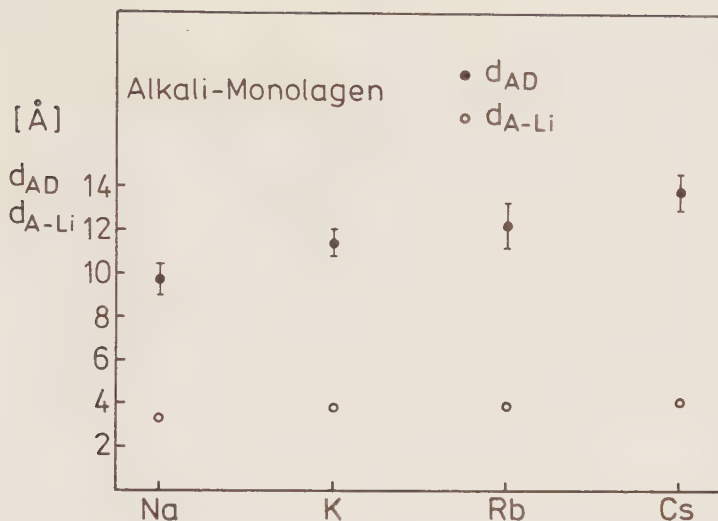


Abbildung 101. Vergleich von $\langle d_{AD} \rangle$ und der Summe der (Alkali + Li)-Atomradien d_{A-Li} für die Alkalimetallmonolagen. Die Werte für $\langle d_{AD} \rangle$ betragen 9.7 Å (Na), 11.4 Å (K), 12.2 Å (Rb) und 13.8 Å (Cs).

4.3. Bedeckungsgradabhängige Variation der Besetzung des 4s-Valenzorbitals von Kalium

Die Adsorption von Alkalimetallatomen auf Metalloberflächen wurde in der Vergangenheit intensiv untersucht /93/. Das einfachste Modell für die Chemisorptionsbindung stammt von Langmuir /94/ und beinhaltet die klassische Vorstellung einer rein ionischen Bindung, das Alkalimetallatom gibt sein Valenzelektron also gänzlich

an die Oberfläche ab (Abbildung 102a). Die Alkalimetallionen bilden zusammen mit der von ihnen induzierten Bildladung einen Dipol, wobei die Oberfläche positiv polarisiert ist. Dies führt zu einer linearen Abnahme der Austrittsarbeit mit der Anzahl der Oberflächendipole, solange diese Dipole nicht miteinander wechselwirken. Mit wachsender Bedeckung depolarisieren sich die Oberflächendipole gegenseitig. Dadurch nimmt das mittlere Dipolmoment pro Ad-Atom ab. Dies führt zu einem Abflachen der Austrittsarbeitskurve. Bei noch höherer Bedeckung erreicht die Austrittsarbeitskurve einen Minimalwert und steigt dann an, bis schließlich die Austrittsarbeit des jeweiligen Alkali-

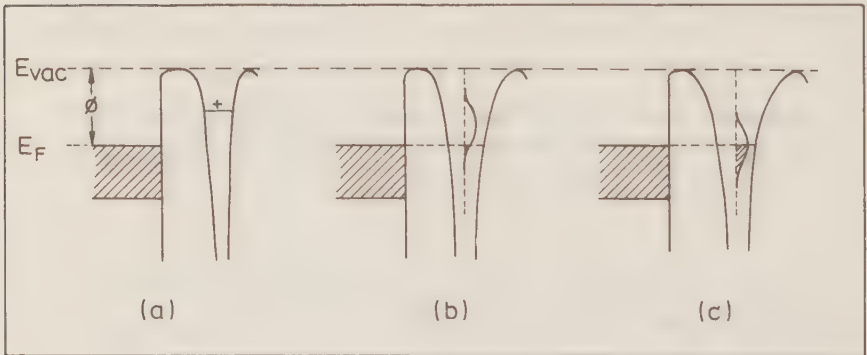


Abbildung 102. Modell der Alkalimetalladsorption nach Langmuir (a) und nach Gurney (b,c).

metalls erreicht wird. Die charakteristische Variation der Austrittsarbeit mit dem Bedeckungsgrad /95/ ist in Abbildung 105 wiedergegeben. Die erste quantenmechanische Behandlung dieses Problems wurde von Gurney /96/ durchgeführt. Sie ergab, daß das Valenzorbital des Alkalimetalls aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche verbreitert und energetisch abgesenkt wird. Im Gleichgewichtsabstand reicht die Zustandsdichte dieser Resonanz teilweise unter die Fermienergie. Daraus ergibt sich eine partielle Besetzung des Valenzzustandes direkt am Fermi-niveau (Abbildung 102b). Die Veränderung des Dipolmoments mit zunehmender Bedeckung kann in diesem Modell durch eine Verschiebung des Valenzniveaus zunehmend unter das Fermi-niveau verstanden werden (Abbildung 102c). Dadurch nimmt die partielle positive Ladung der adsorbierten Teilchen ab. Dieses Modell von Gurney /96/ bildet die Grundlage für eine Reihe theoretischer Arbeiten /47,78,97/, die eine partielle Besetzung dieses s-Zustandes sogar für einzelne Ad-Atome vorhersagen, d.h. für Bedeckungen gegen Null. Alle Versuche die Existenz des besetzten Anteils dieses s-Zustandes mit UPS experimentell nachzuweisen, scheiterten bisher aufgrund der Überlagerung der Elektronen-emission aus diesem Zustand mit intensiver Substrat-emission (vgl. Abbildung 26). Für Cäsium, adsorbiert auf der Cu(111)-Oberfläche wurde zwar mit UPS ein Emissionspeak direkt am Fermi-niveau beobachtet /91/, jedoch

betrug die Cs-Bedeckung mehr als eine halbe Monolage. Da aber der Metallcharakter einer Alkaliadsorbatschicht mit wachsender Bedeckung zunimmt /47,78,97/ liefert dieses Ergebnis keine Antwort auf die Frage, ob isolierte chemisorbierte Alkalimetallatome vollständig ionisiert sind oder nicht. Aus diesem Grund wurde die Adsorption von Kalium auf der Cu(110)-Oberfläche in Abhängigkeit von der Kalium-Bedeckung mit MDS untersucht /14/. Die Kalibrierung des Bedeckungsgrades ist in Kapitel 2.2 beschrieben. Die Austrittsarbeit ϕ wurde aus der Breite der UP-Spektren bestimmt (Kapitel 3.1.1).

Abbildung 105 zeigt den Verlauf der Austrittsarbeitsänderung der Cu(110)-Oberfläche mit zunehmender Kalium-Bedeckung. Die Austrittsarbeit nimmt anfänglich linear ab aufgrund der konstanten Dipolmomente der Adsorbatkomplexe. Bei einer Austrittsarbeitsänderung von $\Delta \phi \approx -2$ eV ($\Theta \approx 0.06$) tritt die gegenseitige Depolarisation der Oberflächendipole ein, sodaß die Kurve immer flacher verläuft. Bei $\Delta \phi = -3.1$ eV bzw. $\Theta = 0.25$ (dies entspricht 0.5 Monolagen) ist das Austrittsarbeitsminimum erreicht. Im Multilagenbereich für $\Theta > 0.52$ nähert sich die Austrittsarbeit schließlich derjenigen von reinem Kalium ($\phi = 2.3$ eV /50/, $\Delta \phi = -2.1$ eV).

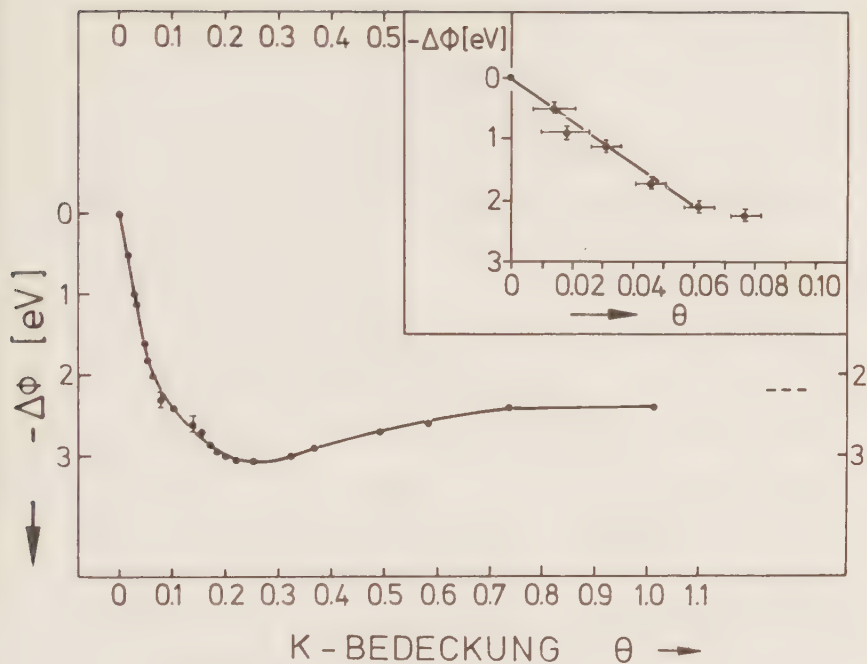


Abbildung 105. Austrittsarbeitsänderung ($\Delta\phi$) einer Cu(110)-Oberfläche als Funktion der K-Bedeckung θ .

MD-Spektren für verschiedene Kalium-Bedeckungen sind in Abbildung 107 zusammengestellt. Die Abrißkante bei niedriger kinetischer Energie wurde als Nullpunkt der Energieskala E'_{kin} gewählt. Das bedeutet, daß $E'_{\text{kin}} =$

$E_{\text{kin}} + \phi + \text{const.}$, wobei E_{kin} die "echte" kinetische Energie und ϕ die makroskopische Austrittsarbeit bei der jeweiligen K-Bedeckung symbolisiert. An der sauberen Cu(110)-Oberfläche verläuft die Abregung des metastabilen Atoms über den RI + AN Mechanismus (Kapitel 3.1.2). Die Schulter bei hoher kinetischer Energie im AN-Spektrum der Abbildung 107 ($\theta = 0$) ist zurückzuführen auf Emission aus dem Oberflächenzustand der Cu(110)-Oberfläche (Abbildung 41). Die maximale kinetische Energie für diese Energieverteilung ist gegeben durch $E_{\text{kin,max}} = (\text{IP-OF}) - \phi - \phi_{\text{loc}}$. (IP-OF) ist das effektive Ionisationspotential vor der Oberfläche des Heliumatoms im Grundzustand und ϕ_{loc} ist die lokale Austrittsarbeit am Ort der Abregung. Die Unterscheidung zwischen ϕ und ϕ_{loc} beim AN-Prozeß ist notwendig, da der Energiegewinn durch den Elektronenübergang vom Fermi-niveau in den unbesetzten 1s-Zustand des Edelgasions (vgl. Abbildung 36, H_1) durch ϕ_{loc} bestimmt wird, während das zweite Elektron, das emittiert wird (vgl. Abbildung 36, H_2), weit außerhalb der Oberflächen-Dipolschicht nachgewiesen wird und daher die makroskopische Austrittsarbeit ϕ "spürt". Im Falle einer einheitlichen Oberfläche, wie sie die saubere Cu(110)-Oberfläche darstellt, sind ϕ_{loc} und ϕ identisch. Dies ist jedoch in Gegenwart eines Adsorbats nicht mehr der Fall. Die Adsorption von Kalium führt zur Ausbildung einer zusätzlichen Emissions-Struktur bei noch höherer

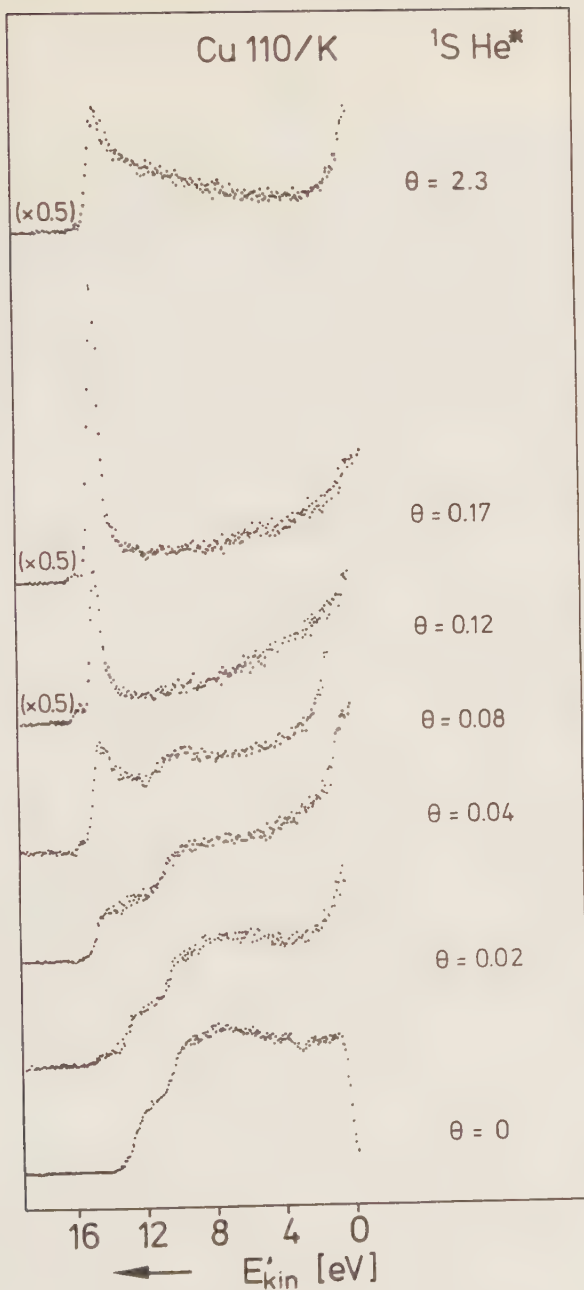


Abbildung 107. MD-Spektren ($^1\text{S He}^*$) für verschiedene K-Bedeckungen auf der Cu(110)-Oberfläche.

kinetischer Energie als $E_{\text{kin,max}}$ für den AN-Prozeß. Diese Emission ist auf einen AD-Prozeß zurückzuführen. Die maximale kinetische Energie für den AD-Prozeß ist nach Gleichung 28 gegeben durch $E_{\text{kin,max}} = E_{\text{eff}}^* - \phi$ und ist größer als $E_{\text{kin,max}}$ für den AN-Prozeß. Das metastabile Atom wird an mit Kalium bedeckten Plätzen der Oberfläche aufgrund der niedrigen lokalen Austrittsarbeit über den AD-Prozeß abgeregt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß in der Nachbarschaft eines Kaliumatoms die lokale Austrittsarbeit ϕ_{loc} beträchtlich niedriger ist als die eines unbedeckten, metallischen Platzes der Cu(110)-Oberfläche. Dies konnte mit Photoemission von adsorbiertem Xe /98/ und mit MDS /27/ gezeigt werden. Die unterschiedliche lokale Austrittsarbeit führt insgesamt auch zu einer Abnahme der makroskopischen Austrittsarbeit wie Abbildung 105 zu entnehmen ist. An Oberflächenplätzen hingegen, die nicht mit Kalium belegt sind, dominiert weiterhin der (RI + AN)-Abregungsmechanismus. Die K-induzierten Strukturen beruhen auf der Ionisation von besetzten Zuständen direkt am Fermi-niveau und gewinnen an Intensität mit steigender Bedeckung, bis zur Ausbildung eines ausgeprägten Emissionsmaximums. Die Emission in diesem Energiebereich ist, wie schon in Kapitel 3.1.1 beschrieben, auf den besetzten Anteil des 4s-Zustandes der adsorbierten Kaliumatome zurückzuführen. Zusätzlich treten bis zu einer K-Bedeckung von $\Theta \approx 0.10$ auch die

für die Abregung metastabiler Atome an unbedeckten Plätzen der Oberfläche typischen Strukturen auf, die auf der E'_{kin} -Skala unverschoben sind. Dies zeigt eindeutig, daß He^* -Atome als lokale Sonden wirken, die zwischen mit Kalium bedeckten Plätzen und unbedeckten Plätzen der Oberfläche aufgrund der unterschiedlichen Abregungsmechanismen unterscheiden können. Da gilt

$$E'_{\text{kin,max}} = I_{\text{eff}} - \phi_{\text{loc}} + \text{const} \quad (109)$$

zeigt dieses Ergebnis weiterhin, daß die lokale Austrittsarbeit ϕ_{loc} an den mit Kalium nicht bedeckten Cu-Plätzen immer noch identisch ist mit der der reinen Oberfläche, obwohl, z.B. bei $\theta = 0.05$ die makroskopische Austrittsarbeit ϕ bereits um 2.3 eV abgenommen hat. Offensichtlich ist der Einfluß von adsorbiertem Kalium auf die Oberfläche eher von kurzreichweitiger Natur. Dieser Schluß stimmt überein mit einer neueren theoretischen Behandlung der Variation des lokalen elektrostatischen Potentials in der Nachbarschaft adsorbierter Alkalimetallatome /99/.

Bei Bedeckungen oberhalb $\theta \approx 0.10$ tritt in den MD-Spektren keine Elektronenemission aus der Cu-Substratoberfläche mehr auf, während die K-induzierte Struktur weiter anwächst. Unter der Annahme einer homogenen Verteilung der Kaliumatome beträgt deren mittlerer

Abstand voneinander bei dieser Bedeckung etwa $7 \text{ \AA}$. Dieser mittlere Abstand reicht aus um die $^1\text{He}^*$ -Atome, die einen Durchmesser von etwa $5 \text{ \AA}$ /52/ besitzen, vollständig von der Cu-Oberfläche abzuschirmen. Bei $\theta > 0.20$ nimmt die Peakintensität ab. Dies kann auf die Abnahme zugänglicher Stoßparameter aufgrund der Komplexierung der K-Schicht zurückgeführt werden /7/ oder auf eine erhöhte Wahrscheinlichkeit bei dickeren K-Schichten für inelastische Streuprozesse, die zu einer Zunahme des Emissionsuntergrundes führen (Kapitel 4.2). Dieser Effekt ist besonders deutlich ausgeprägt im $^1\text{He}^*$ -Spektrum der K-Multilage bei $\theta = 2.3$.

Abbildung 112 zeigt eine Serie von Differenzspektren, die durch Subtraktion des Spektrums der sauberen Cu(110)-Oberfläche von den MD-Spektren für die jeweiligen K-Bedeckungen erhalten wurden. Diese Daten demonstrieren eindeutig die Zunahme der Intensität des K-4s Zustandes. Bei etwa $E'_{\text{kin}} < 12 \text{ eV}$ tritt eine negative Intensität in den Spektren auf, die mit steigender Belegung zunimmt. Der Grund ist in einer zunehmenden Unterdrückung der Emission aus der reinen Cu-Oberfläche mit wachsender K-Bedeckung zu sehen. Dieser Effekt hat jedoch keinen Einfluß auf die Intensität in den Spektren am Fermi-niveau. Die integrierte Intensität des K-4s Emissionsmaximums in Abbildung 112 ist in Abbildung 113 als Funktion der Kalium-Bedeckung aufgetragen.

Diese Intensität steigt praktisch linear mit Θ bis zu einer Belegung von $\Theta = 0.12$. Ab dieser Belegung nimmt die Intensität überproportional zu.

Aus den vorgestellten Ergebnissen können folgende Schlüsse gezogen werden:

- (i) Die Tatsache, daß auch bei kleinsten Belegungen Emission aus dem K-4s Zustand auftritt (Abbildungen 112 und 113), beweist, daß sogar ein isoliertes adsorbiertes Kaliumatom nicht vollständig ionisiert ist. Dies steht im Einklang mit den zitierten quantenmechanischen Berechnungen bezüglich der Alkalimetall-Adsorption /47,78,97/.
- (ii) Etwa bei der K-Bedeckung, bei der die Austritts-arbeitskurve aufgrund der Depolarisierung der Oberflächendipole vom linearen Verhalten abweicht (Abbildung 105) steigt die Intensität des K-4s Emissionsmaximums überproportional an (Abbildung 113). Die aufgrund der Depolarisation zunehmende Besetzung des K-4s Orbitals ist also direkt nachweisbar.

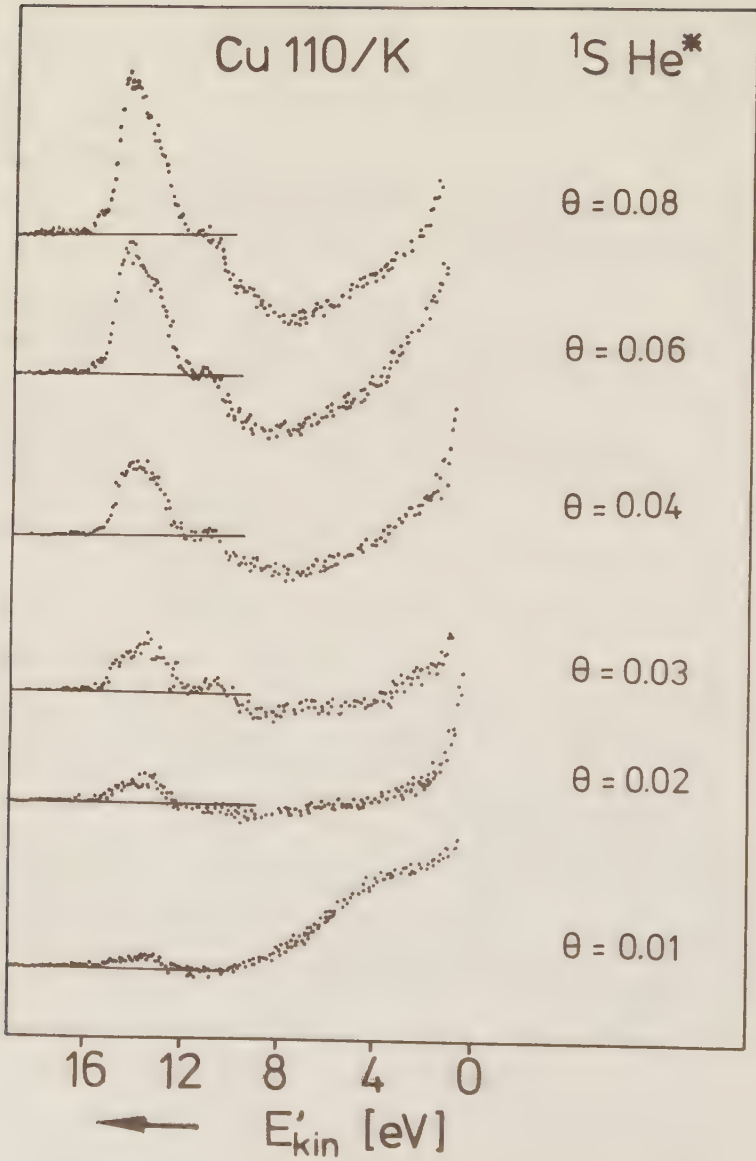


Abbildung 112. MD-Differenzspektren für verschiedene K-Bedeckungen auf der Cu(110)-Oberfläche.

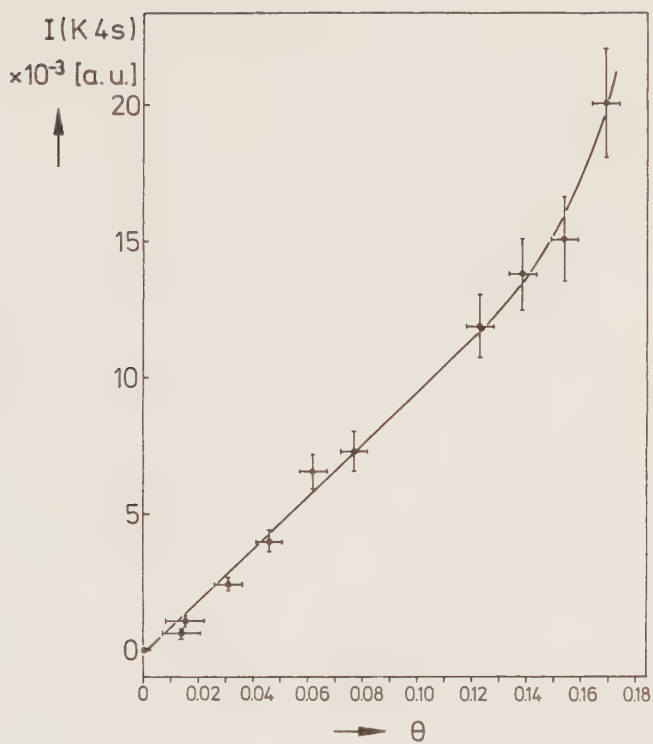


Abbildung 113. Änderung der Intensität des K-4s Emissionsmaximums in den MD-Spektren mit der K-Bedeckung.

(iii) Die Intensitätszunahme der K-4s Emission (Abbildungen 107 und 113) ist auf den zunehmenden Metallcharakter der Adsorbatschicht zurückzuführen. Rechnungen von Lang /47/ ergaben, daß bei hohen Bedeckungen der negative Ladungsschwerpunkt weiter von der Oberfläche entfernt ist, was qualitativ diese Beobachtung bestätigt. Der Übergang der Kaliumatome in den metallischen Zustand ist auch an der Form des K-4s Emissionspeaks zu erkennen, dessen Breite ab $\theta \approx 0.10$ beträchtlich abnimmt: Sie beträgt etwa 3 eV bei niedrigen Bedeckungen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der K-4s Zustand durch die Chemisorptionswechselwirkung verbreitert ist. Bei hohen Bedeckungen nimmt die Breite des Emissionsmaximums auf etwa 2 eV ab in Einklang mit der Breite von 2.1 eV für das s-Band metallischen Kaliums.

4.4. Zusammenfassung

Die Untersuchung sauberer Alkalimetallschichten führt zu folgenden Ergebnissen:

- Die Form der Valenzbandemissionsmaxima in den MD-Spektren von Alkalimetallmultilagen weicht ab vom charakteristischen $\sqrt{E}$ -Verhalten der Zustandsdichte

eines freien Elektronengases. Der Unterschied kann auf der Basis eines einfachen Modells verstanden werden, in dem der AD-Prozeß als ein Tunnelprozeß von Elektronen durch eine rechteckige Potentialbarriere betrachtet wird. Dieses Modell beschreibt die experimentellen Spektren außergewöhnlich gut und erlaubt gleichzeitig, den Abstand vor der Oberfläche zu bestimmen, bei dem der Augerprozeß mit maximaler Wahrscheinlichkeit abläuft. Die gefundenen Abstände liegen für die verschiedenen Alkalimetalle zwischen 3 Å und 5 Å. Dies zeigt, daß die MD-Spektren nicht direkt die lokale Oberflächen-Zustandsdichte wiedergeben. Gleichzeitig kann im Rahmen dieses Modells die Übergangsrate für den Konversionsprozeß von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ zu 10^{14} s^{-1} abgeschätzt werden.

- Adsorbierte Alkalimetallatome sind auch bei kleinsten Belegungen nicht vollständig ionisiert. Dies ergibt die Untersuchung der Bedeckungsgradabhängigkeit der Besetzung des Kalium 4s-Zustandes. Gleichzeitig kann mit zunehmendem Bedeckungsgrad der Übergang vom chemisorbierten Zustand in den metallischen Zustand mit MDS sichtbar gemacht werden.

5. DIE ADSORPTION VON SAUERSTOFF UND KOHLENMONOXID AUF ALKALIMETALLSCHICHTEN

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Alkalimetallen und deren Oxiden sind aufgrund der vielfältigen technischen Anwendung von grundlegendem Interesse. Die technische Bedeutung von Kalium bzw. Kaliumoxid beruht vor allem auf der Promoter-Wirkung bei wichtigen katalytischen Prozessen. Beispielsweise erhöht Kalium die Wahrscheinlichkeit für die dissoziative Adsorption von Stickstoff bei der Ammoniaksynthese, wodurch die Reaktionsrate gesteigert wird /30,31/, oder ändert die Selektivität chemischer Reaktionen in Richtung erwünschter Reaktionsprodukte /32,33/. Bei der Oxidation von Cäsium können Austrittsarbeiten bis zu 1 eV erreicht werden /35/. Daher spielen diese Verbindungen bei der Herstellung von Photokathoden eine wichtige Rolle /35-39/, wobei allerdings noch nicht geklärt ist, welche Cäsium/Sauerstoff-Verbindung für die niedrige Austrittsarbeit verantwortlich ist. Als Photokathodenmaterialien sind vor allem die Systeme Ag/Cs/O (S-1 Photokathode /100/) und in neuerer Zeit die Systeme III/V-Halbleiter-Cs-O /38,101/, sogenannte NEA- (Negative-Electron-Affinity) Photokathoden interessant. Die Untersuchung solcher Systeme wird jedoch durch die Wechselwirkung der Cs/O-Adsorbatschicht mit der Substratoberfläche kompliziert /102,103/. Es ist daher

sinnvoll, zunächst die Oxidationseigenschaften dicker Cäsiumfilme, bei denen der Substrateinfluß vernachlässigbar ist, zu untersuchen, um so eine Grundlage für das Verständnis der "komplizierteren" Photokathodensysteme zu schaffen. In den folgenden Kapiteln wird vor allem auf die Reaktion von Cs-Schichten mit Sauerstoff eingegangen. Dabei wird zunächst der Einfluß der Sauerstoffadsorption auf den Transformationsprozeß von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ diskutiert, sowie die Information, die sich daraus über die Reaktion der obersten Atomlage mit Sauerstoff ableiten läßt (Kapitel 5.2). Anschließend wird die Oxidation von Cs-Schichten im Hinblick auf den Oxidationsprozeß und die gebildeten Reaktionsprodukte untersucht (Kapitel 5.3). Schließlich werden MDS- und UPS-Ergebnisse der Reaktion von Kaliumschichten mit Sauerstoff und Kohlenmonoxid vorgestellt (Kapitel 5.4).

5.1. Sauerstoffverbindungen des Cäsiums

Cäsium und Sauerstoff bilden eine ungewöhnlich große Anzahl von Verbindungen. Dies kommt in einem sehr komplexen Phasendiagramm zum Ausdruck, das noch nicht restlos geklärt ist /35,104/. Die Oxidation von Cäsium liefert neben dem "normalen" Oxid Cs_2O sowohl sauerstoffreichere, wie auch die als Suboxide bekannten metallreicheren Verbindungen, in denen die formale

Verbindung	Sauerstoff-spezies	Referenz
Sub-oxi-de- $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cs}_7\text{O} = (\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{Cs}_{10} \\ \text{Cs}_4\text{O} = (\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{Cs} \\ \text{Cs}_{11}\text{O}_3 \\ \text{Cs}_3\text{O} \\ \text{Cs}_2\text{O} \\ \text{Cs}_2\text{O}_2 \\ \text{Cs}_2\text{O}_3 \\ \text{CsO}_2 \\ \text{CsO}_3 \end{array} \right.$	O^{2-}	/104,106/
	O^{2-}	/106,107/
	O^{2-}	/106,108/
	O^{2-}	/36,104,109/
	O^{2-}	/109,110/
	O_2^{2-}	/111-113/
	$\text{O}_2^- + 1/2 \text{O}_2^{2-}$	/111,112,114/
	O_2^-	/111,112,114/
	O_3^-	/111,112,115/

Tabelle 118. Sauerstoffverbindungen des Cäsiums zusammen mit dem jeweils charakteristischen Sauerstoffion.

Oxidationsstufe des Cäsiums kleiner als 1 ist /105/. Die sauerstoffreicheren Verbindungen bilden Ionenkristalle, die Sauerstoff als Peroxo-Ion enthalten (Tabelle 118). In Cs_2O und in den Suboxiden hingegen liegt Sauerstoff als O^{2-} -Ion vor. Die Suboxide des Cäsiums sind, mit Ausnahme von Cs_3O , das im Cs/O-Phasendiagramm ein breites Homogenitätsgebiet besitzt /104/, als komplexe Verbindungen der ionisch gebundenen Gruppe Cs_{11}O_3 zu charakterisieren (Tabelle 118). Die Sauerstoffatome innerhalb dieser Gruppe sind oktae-

drisch von Cs-Atomen umgeben. Drei Koordinationsoktaeder bilden durch Flächenverknüpfung die in Abbildung 120 wiedergegebene trigonale (Cs_{11}O_3)-Gruppierung. Darin werden von den elf Valenzelektronen der Cäsiumatome sechs auf die Sauerstoffatome übertragen, wodurch fünf Elektronen zur metallischen Bindung der Cluster untereinander zur Verfügung stehen. Dieses einfache Bindungsmodell macht die Stellung der Suboxide zwischen Salz und Metall deutlich /36/. Neben der zentralen Struktureinheit Cs_{11}O_3 enthalten die Suboxide Cs_7O und Cs_4O zusätzlich einen Überschuß an metallischem Cäsium.

Grundlegende UPS-Untersuchungen von Cs-Suboxiden wurden von Simon und Mitarbeitern durchgeführt /36,37,82,58/. Charakteristisch für den in Oktaederlücken gebundenen Sauerstoff ist ein scharfer Emissionspeak (Halbwertsbreite 0.6 eV) bei einer Bindungsenergie von 2.7 eV. Vergleichbare Bindungsenergien des 2p-Niveaus von Sauerstoff sind von keinem anderen Oxidsystem bekannt /117/. Auch werden vergleichbar scharfe Strukturen in festen Stoffen nur für Rumpfniveaus beobachtet /118/. Bindungselektronen besetzen breitere Bänder. Beide Resultate sprechen für das Vorliegen isolierter O^{2-} -Ionen, deren UP-Spektren im Charakter denen der Gasphase ähnlich sind /119/. Dies ist aufgrund der Struktur von Cs_{11}O_3 (Abbildung 120) zu verstehen: die das

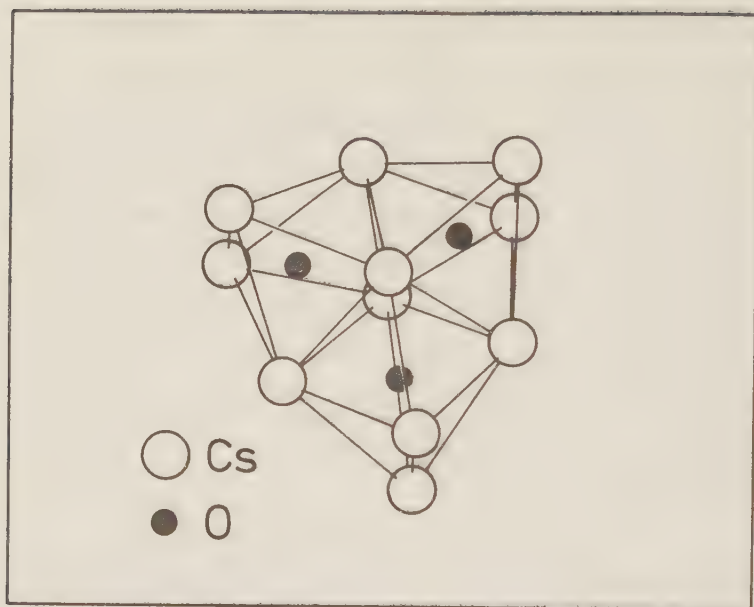


Abbildung 120. Zentrale Struktureinheit Cs_{11}O_3 der Suboxide des Cäsiums /116/.

O^{2-} -Ion oktaedrisch umgebenden Cs-Kationen bilden ein stabilisierendes elektrisches Feld, wodurch ein gas-ähnlicher Charakter des O^{2-} -Ions zustande kommt.

Damit können Cs-Suboxide anhand des scharfen Emissionsmaximums bei $E_B = 2.7$ eV mit Hilfe von UPS-Untersuchungen identifiziert werden. So konnte gezeigt werden, daß die Oxidation dicker Cs-Schichten über die Bildung von Suboxiden verläuft /35,120,121/. Dies impliziert aufgrund des Strukturmodells von Abbildung 120 eine Einbettung des Sauerstoffs unter die oberste Cs-Lage. Im MD-Spektrum sollte daher kein Beitrag nachweisbar sein, der dem Sauerstoffmaximum bei 2.7 eV des UP-Spektrums analog ist. Erste Messungen an Cs-Schichten zeigten, daß dies in der Tat der Fall ist /15,16/. Jedoch erlaubten die damaligen experimentellen Bedingungen keine systematische Untersuchung der Oxidation von Alkalimetalloberflächen. Daher wurde die Adsorption von Sauerstoff auf Cs-Schichten in der vorliegenden Arbeit eingehend untersucht. Dabei spielt der Transformationsprozeß von Singulett-He* zu Triplett-He* eine besondere Rolle.

5.2. Adsorption von Sauerstoff auf Cäsiumoberflächen: Einfluß auf den Transformationsprozeß von Singulett-He* zu Triplett-He*

In Kapitel 3.4 wurde diskutiert, daß die Wechselwirkung metastabiler $^1\text{SHe}^*$ -Atome mit reinen Alkalimetaloberflächen mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer Umwandlung von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ führt, bevor die Abregung des metastabilen Atoms über den AD-Mechanismus erfolgt. Im folgenden wird gezeigt, daß durch Adsorption von Sauerstoff auf Alkalimetaloberflächen die Übergangsrate $T_{1\text{S} \rightarrow 3\text{S}}$ für den Konversionsprozeß beeinflusst wird. Daraus können Informationen über den Mechanismus des Konversionsprozesses einerseits, sowie über die Adsorptionseigenschaften von Sauerstoff auf Cäsiumschichten andererseits, abgeleitet werden.

5.2.1. Adsorption von Sauerstoff auf einer Cäsium-Monolage

MD-Messungen an einer Cs-Monoschicht mit metastabilen $^1\text{SHe}^*$ - bzw. $^3\text{SHe}^*$ -Atomen bei einer Probentemperatur von 300 K sind in den Abbildungen 124 bis 129 zusammengestellt. Abbildung 124a,b zeigt Energieverteilungen der aus einer sauberen Cs-Monoschicht emittierten Elektronen mit den bereits in Kapitel 3.1.1 diskutierten cha-

rakteristischen Emissionsmaxima. Das $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum (Abbildung 124a) weist zwei Emissionspeaks bei hoher kinetischer Energie auf, die sich in ihrer relativen Intensität sehr stark unterscheiden. In Kapitel 3.4 wurde gezeigt, daß nur der schwache Emissionspeak bei $E'_{\text{kin}} = 18.7 \text{ eV}$ erzeugt wird durch einen AD-Prozeß von $^1\text{SHe}^*$ -Atomen. Das intensive Emissionsmaximum bei $E'_{\text{kin}} = 17.6 \text{ eV}$ geht zurück auf die Abregung von $^3\text{SHe}^*$ -Atomen. Der größte Teil der metastabilen $^1\text{SHe}^*$ -Atome wird also in $^3\text{SHe}^*$ -Atome umgewandelt, bevor der AD-Prozeß abläuft. Da beide Peaks auf die Elektronenemission aus den Cs 6s-Valenzzuständen zurückzuführen sind, liefert die Integration über beide Peaks die gesamte Emissionsintensität aus den Valenzzuständen des Cäsiums (Abbildung 131b). Der relative Anteil der $^3\text{SHe}^*$ -induzierten Emissionsintensität an der gesamten Emissionsintensität ist dann ein Maß für die Wahrscheinlichkeit des $^1\text{SHe}^* \rightarrow ^3\text{SHe}^*$ Konversionsprozesses. Diese Wahrscheinlichkeit ist in Abbildung 131a in Abhängigkeit von der O_2 -Dosis aufgetragen. Abbildung 131a ist zu entnehmen, daß an einer sauberen Cs-Monolage 94 % der metastabilen $^1\text{SHe}^*$ -Atome in $^3\text{SHe}^*$ -Atome umgewandelt werden, bevor über den AD-Prozeß Elektronen aus den Cs-Valenzzuständen emittiert werden.

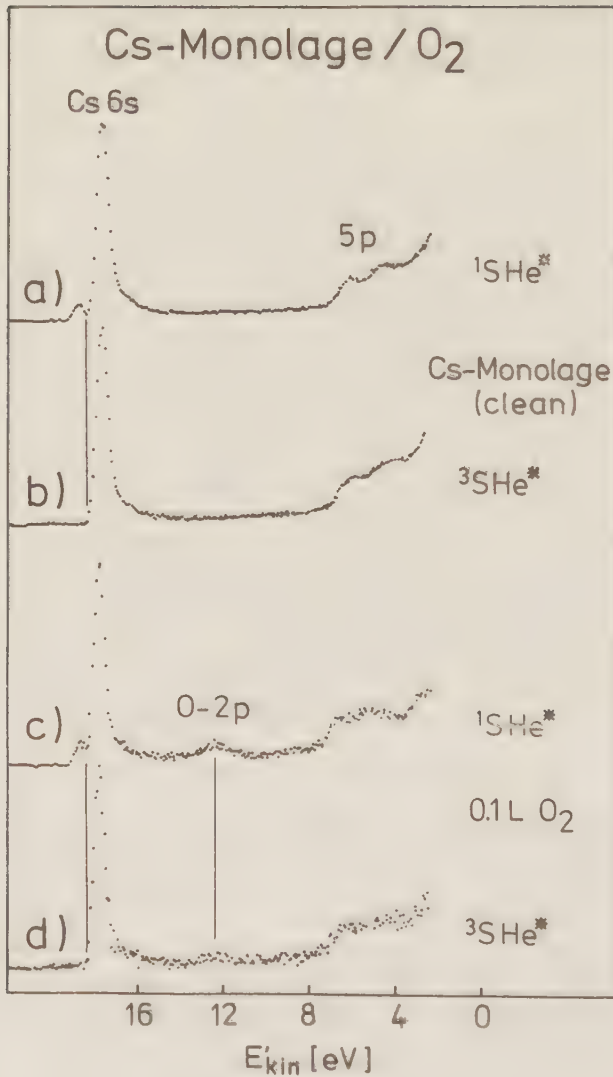


Abbildung 124. Singulett- bzw. Triplett- He* - Spektren einer sauberen Cs-Monolage (a,b) mit 0.1 L O₂ (c,d), adsorbiert bei 300 K. $E'_{kin} = E_{kin} + \phi + \text{const.}$

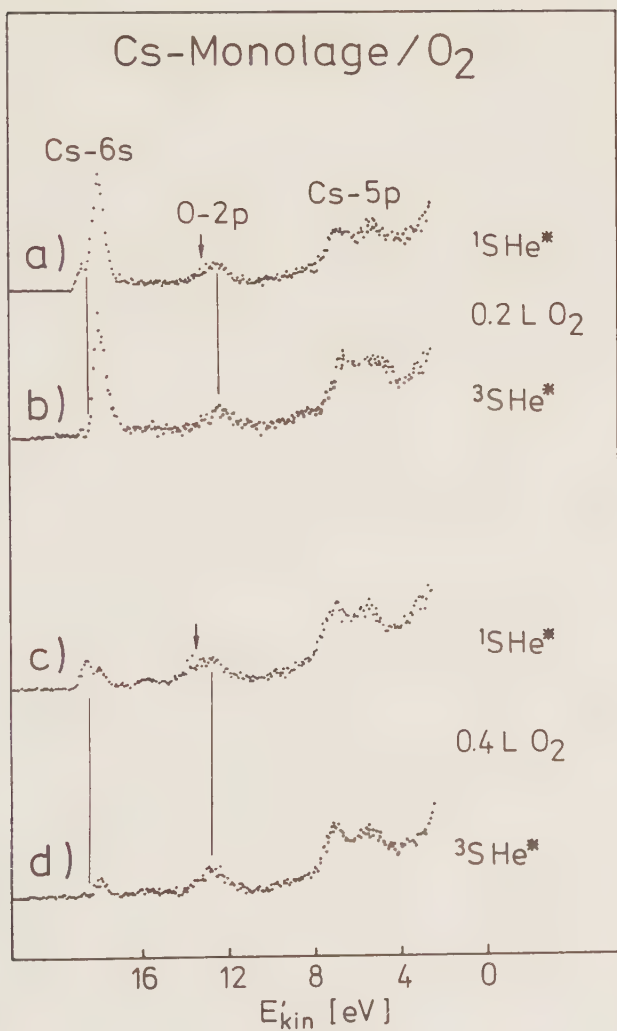


Abbildung 125. Singulett- bzw. Triplet- He* - Spektren einer Cs-Monolage mit 0.2 L O₂ (a,b) und 0.4 L O₂, adsorbiert bei 300 K. $E'_{kin} = E_{kin} + \phi + \text{const.}$

Die Zugabe einer Sauerstoffdosis von 0.1 L führt zu einer Erniedrigung der Austrittsarbeit von 1.3 eV für die saubere Cs-Monolage auf 1.0 eV. Bei dieser Belegung ist für die Cs-Monolage das Austrittsarbeitsminimum erreicht (Abbildung 131c). Weitere Sauerstoffzugabe führt wieder zu einer Erhöhung der Austrittsarbeit. Abbildung 131b zeigt, daß bei minimaler Austrittsarbeit die Emission aus den Valenzzuständen des Cäsiums maximal ist. Auf diesem Effekt beruht die Verwendung oxidierter Cäsiumfilme zur Aktivierung von Photokathoden /35-39/. Die MD-Spektren (Abbildung 124c,d) weisen einen O_2 -induzierten zusätzlichen Emissionspeak bei $E'_{kin} = 12.2$ eV ($E_B = 5.7$ eV) auf. Dieser Peak, der typisch ist für adsorbierten atomaren Sauerstoff /122/, liegt, ebenso wie die Cs 5p-Zustände im $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum (Abbildung 124c) bei derselben kinetischen Energie wie im $^3\text{SHe}^*$ -Spektrum (Abbildung 124d). Dies zeigt, daß auch an den mit Sauerstoff belegten Plätzen der Cs-Oberfläche die Konversion von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ mit hoher Wahrscheinlichkeit abläuft, da sonst das O_2 -induzierte Emissionsmaximum in den He^* -Spekten (Abbildung 124c,d) um den Unterschied in der Anregungsenergie (0.8 eV) zwischen $^1\text{SHe}^*$ und $^3\text{SHe}^*$ verschoben sein müßte. Abbildung 131a zeigt, daß der Konversionsprozeß nach einer O_2 -Dosis von 0.1 L schwach reduziert ist und mit einer Wahrscheinlichkeit von ca. 90 % abläuft.

Durch weitere Sauerstoffzugabe wird die Emission aus den Valenzzuständen des Cäsiums immer weiter reduziert, da immer mehr Valenzelektronen zur Oxidbildung verbraucht werden (Abbildung 131b). Gleichzeitig sinkt die Wahrscheinlichkeit für die Konversion von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ (Abbildung 131a), was auch an der Änderung der relativen Intensitäten der $^1\text{SHe}^*$ - bzw. $^3\text{SHe}^*$ -induzierten Valenzbandpeaks in den $^1\text{SHe}^*$ -Spektren der Abbildungen 124 bis 129 zu erkennen ist.

Bereits bei einer Belegung von 0.2 L wird der Sauerstoff-induzierte Peak im $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum (Abbildung 125a) asymmetrisch zu höheren kinetischen Energien hin verbreitert (Pfeil). Dies läßt darauf schließen, daß die Elektronenemission im $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum nicht mehr nur im Anschluß an die $^1\text{SHe}^* \rightarrow ^3\text{SHe}^*$ -Konversion durch Abregung von $^3\text{SHe}^*$ zustande kommt, sondern überlagert ist von einer schwachen Emission durch den direkten AD-Prozeß von $^1\text{SHe}^*$. Auch nimmt die Emission aus den Cs-Valenzzuständen bereits stark ab (Abbildung 131b). Jedoch dominiert bei dieser Belegung immer noch $\Gamma_{1\text{S} \rightarrow 3\text{S}}$ verglichen mit der Übergangsrate $\Gamma_{\text{AD}, 1\text{S}}$ für den Penningprozeß aus dem Singulettzustand. Dies gilt sowohl für die Emission aus dem Cs-Valenzband als auch für die Emission aus den durch den adsorbierten Sauerstoff induzierten elektronischen Zuständen. Letzteres ist daran zu erkennen, daß in den MD-Spektren (Abbil-

derung 125a,b) keine relative Verschiebung des Maximums des O_2 -induzierten Emissionspeaks auf der kinetischen Energieskala auftritt, sondern nur eine Asymmetrie des Peaks im $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum beobachtet wird.

MD-Spektren für eine O_2 -Dosis von 0.4 L sind in Abbildung 125c,d dargestellt. Die Doppelpeakstruktur bei hoher kinetischer Energie im $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum (Abbildung 125c) weist bei dieser Belegung zwei wesentliche Änderungen im Vergleich zu den vorangehenden Spektren auf: zum einen beträgt die Emissionsintensität aus den Cs-Valenzzuständen nur noch ca. 20 % der Emissionsintensität für die saubere Cs-Monolage (Abbildung 131b). Zum anderen ist eine Änderung der relativen Intensitäten der beiden Emissionspeaks zu erkennen: Der $^1\text{SHe}^*$ -induzierte Peak ist nun intensiver als das $^3\text{SHe}^*$ -induzierte Emissionsmaximum. Dies bedeutet, daß ab dieser Belegung die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich der AD-Prozeß eines $^1\text{SHe}^*$ -Atoms auch aus dem Singulettzustand vollzieht, größer ist als die Wahrscheinlichkeit für einen vorgelagerten $^1\text{SHe}^* \rightarrow ^3\text{SHe}^*$ -Konversionsprozeß. Abbildung 131a zeigt, daß ca. 60 % der $^1\text{SHe}^*$ -Atome keine Konversion zu $^3\text{SHe}^*$ -Atomen mehr eingehen. Im $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum der Abbildung 125c ist daher eindeutig Elektronenemission sowohl aufgrund der Abregung von $^1\text{SHe}^*$ als auch aufgrund der Abregung von $^3\text{SHe}^*$ zu beobachten. Dies wird an der Ausbildung einer Doppelpeakstruktur im

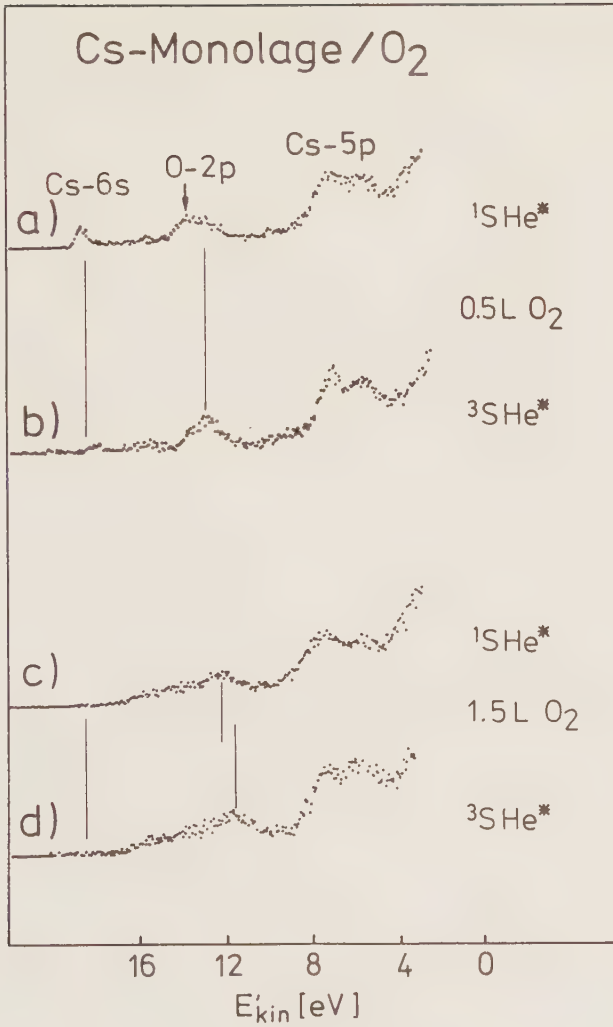


Abbildung 129. Singulett- bzw. Triplett- He* - Spektren einer Cs-Monolage mit 0.5 L O₂ (a,b) und 1.5 L O₂ (c,d), adsorbiert bei 300 K. $E'_{kin} = E_{kin} + \phi + \text{const.}$

Bereich der O_2 -induzierten Emission bei $E'_{kin} \approx 12.2$ eV deutlich (Abbildung 125c, Pfeil). Auch die Verbreiterung des $5p_{3/2}$ -Peaks zu höheren kinetischen Energien hin ist auf den AD-Prozeß von $^1\text{SHe}^*$ zurückzuführen.

Noch deutlicher ausgeprägt sind diese Effekte im $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum nach einer O_2 -Dosis von 0.5 L (Abbildung 129a): Nur noch ein geringer Teil (ca. 20 %, Abbildung 131a) der Emission aus den Valenzzuständen stammt von der Abregung von $^3\text{SHe}^*$ -Atomen. Deutlich zu erkennen ist nun die Doppelpeakstruktur der O_2 -induzierten Elektronenemission ($E'_{kin} \approx 12.2$ eV), wobei der Anteil der über den AD-Prozeß von $^1\text{SHe}^*$ emittierten Elektronen überwiegt (Pfeil). Die Cs 5p-Emissionspeaks im $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum (Abbildung 129a) sind diffus, wohingegen beide Strukturen im $^3\text{SHe}^*$ -Spektrum (Abbildung 129b) deutlich aufgelöst sind. Dies ist wiederum auf die Abnahme der Konversionswahrscheinlichkeit zurückzuführen: die Elektronenemission wird nicht mehr vorwiegend durch $^3\text{SHe}^*$ -Abregung erzeugt, sondern auch durch Abregung von $^1\text{SHe}^*$ -Atomen, die keine Konversion in Triplett-Metastabile eingegangen sind. Deshalb besteht die Elektronenenergieverteilung bei Verwendung von $^1\text{SHe}^*$ als Sonde aus einem "Gemisch" $^1\text{SHe}^*$ - bzw. $^3\text{SHe}^*$ -induzierter Emissionspeaks. Dies ist bei etwa 0.4 L O_2 -Dosis am deutlichsten ausgeprägt. An der oxidierten Oberfläche (1.5 L Sauerstoff-Dosis) schließlich, findet keine

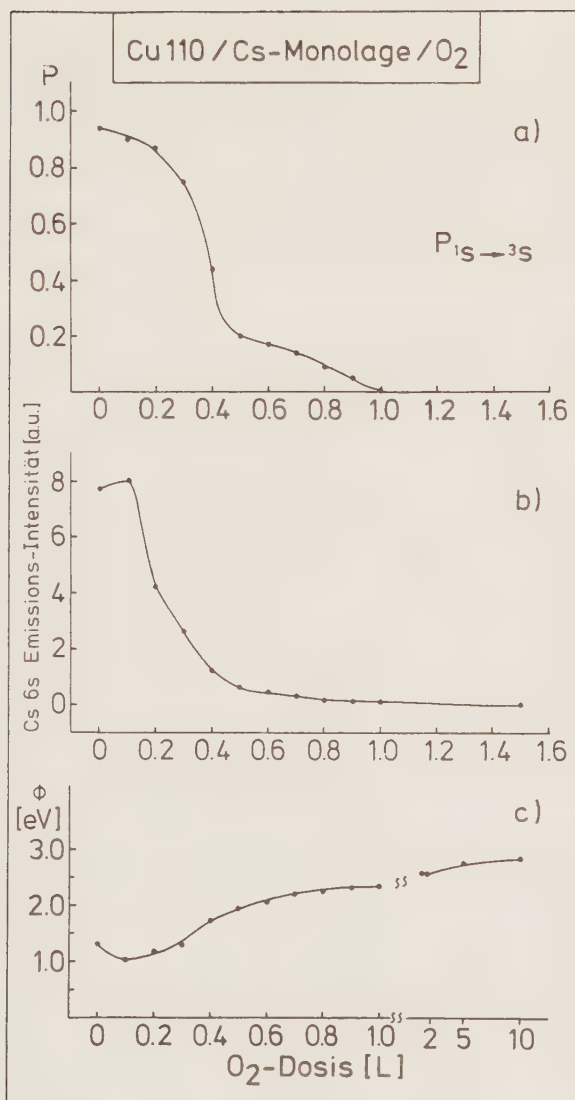


Abbildung 131. Cs-Monolage: Wahrscheinlichkeit für den $^1\text{SHe}^* \rightarrow ^3\text{SHe}^*$ Konversionsprozeß (a), integrierte Cs 6s Emissionsintensität (b) und Austrittsarbeit ϕ (c), jeweils in Abhängigkeit von der O_2 -Dosis.

Konversion von $^1\text{He}^*$ zu $^3\text{He}^*$ mehr statt. Dies zeigt die Verschiebung des $^1\text{He}^*$ -Spektrums (Abbildung 129c) und des $^3\text{He}^*$ -Spektrums (Abbildung 129d) zueinander um 0.8 eV, den Unterschied in der Anregungsenergie für $^1\text{He}^*$ - und $^3\text{He}^*$ -Atome.

In Kapitel 3.4 wurde der Mechanismus des $^1\text{He}^* \rightarrow ^3\text{He}^*$ -Transformationsprozesses an sauberen Alkalimetaloberflächen diskutiert. Hierbei wurde ein dem AD-Prozeß äquivalenter Mechanismus favorisiert, wobei ein Elektron aus einem besetzten Zustand an der Oberfläche in den einfach besetzten 2s-Zustand des $^1\text{He}^*$ -Atoms tunnelt (Abbildung 57). Das im 2s-Zustand bereits vorhandene Elektron, das umgekehrten Spin besitzt, wird dabei über das Ferminiveau des Alkalimetalls angehoben und tunnelt seinerseits in einen unbesetzten Metallzustand, analog dem Resonanzionisationsprozeß an Übergangsmetalloberflächen. Dadurch entsteht ein $^3\text{He}^*$ -Atom vor der Oberfläche, das über den AD-Prozeß abgeregt wird /13/. Dieser Konversions-Mechanismus ist (sofern nicht RI + AN abläuft) unabhängig von der Austrittsarbeit ϕ der Probe. Im Gegensatz dazu spielt die Austrittsarbeit der Probe bei dem Konversionsmechanismus, so wie er von Lee et al. /28/ vorgeschlagen wurde, eine wesentliche Rolle. Voraussetzung für den Ablauf des Mechanismus nach dieser Interpretation ist die Lokalisierung des besetzten 2s-Zustandes von $^1\text{He}^*$ über dem Fermi-

niveau (Abbildung 60). Dazu muß aber die Ionisierungsenergie (IP) von $^1\text{SHe}^*$ um einen Betrag $\Delta\text{IP} > \text{IP} - \phi$ durch die Wechselwirkung von $^1\text{SHe}^*$ mit der Metalloberfläche reduziert werden. Es ist also eine umso größere Verschiebung ΔIP des 2s-Zustandes notwendig, je kleiner ϕ ist. Deshalb sollte nach dieser Interpretation $\Gamma_{1\text{S} \rightarrow 3\text{S}}$ an Oberflächen mit sehr kleiner Austrittsarbeit zugunsten von $\Gamma_{\text{AD},1\text{S}}$ stark reduziert sein, wie z.B. für den Fall der sauberen Cs-Monolage (Abbildung 124a) mit einer Austrittsarbeit von $\phi = 1.3 \text{ eV}$ (Kapitel 3.4). Abbildung 131a zeigt jedoch, daß dies nicht der Fall ist: 94 % der metastabilen $^1\text{SHe}^*$ -Atome werden zu $^3\text{SHe}^*$ -Atomen umgewandelt. Andererseits sollte nach der Interpretation von Lee et al. /28/ die Konversion umso wahrscheinlicher sein, je größer ϕ ist. Abbildung 125c zeigt ein $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum für die Cs-Monolage nach einer O_2 -Dosis von 0.4 L. Die Austrittsarbeit dieser Fläche beträgt 1.7 eV (Abbildung 131c). Die Valenzbandemission kommt nun jedoch vorwiegend durch direkte Abregung von $^1\text{SHe}^*$ -Atomen zustande. Die Konversionswahrscheinlichkeit beträgt nur noch 44 % im Gegensatz zu 94 % bei der sauberen Monolage (Abbildung 131a). Demnach kann der Konversionsprozeß von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ nicht einfach mit der Austrittsarbeit korreliert werden, wie dies von Lee et al. nahegelegt wird. Dies verdeutlicht auch ein Vergleich von Abbildung 131a mit 131c: Trotz eines kontinuierlichen Anstiegs der Austrittsarbeit nach dem

Minimum mit zunehmender O_2 -Belegung sinkt die Wahrscheinlichkeit für die $^1\text{SHe}^* \rightarrow ^3\text{SHe}^*$ -Konversion in derselben Richtung.

Die Änderung der Konversionsrate mit der O_2 -Belegung läßt sich jedoch mit der in Kapitel 3.4 und Referenz /13/ beschriebenen Interpretation des Konversionsmechanismus verstehen. Danach spielen für den Ablauf des Konversionsprozesses Änderungen der Austrittsarbeit keine Rolle. $\Gamma_{1s \rightarrow 3s}$ ist, sofern nicht der Resonanzionisationsprozeß von $^1\text{SHe}^*$ dominiert, nur abhängig von der Valenzelektronen-Zustandsdichte sowie der Dichte unbesetzter Zustände oberhalb des Fermi-niveaus (Abbildung 57). Mit zunehmender O_2 -Belegung findet lokal an der Oberfläche ein Übergang vom Metall (Abbildung 124a,b) zum Isolator (Abbildung 129c,d) statt. An Isolatoroberflächen sind besetzte und unbesetzte Zustandsdichte durch eine Energielücke voneinander getrennt. Daher kann an Isolatoroberflächen keine Konversion von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ ablaufen. Zwar wäre der Übergang eines Elektrons aus einem besetzten Metallzustand in den einfach besetzten 2s-Zustand des $^1\text{SHe}^*$ -Atoms denkbar (Abbildung 136a), sofern die Ionisierungsenergie dieses Zustandes vor der Oberfläche größer ist als deren Austrittsarbeit. Jedoch ist in diesem Fall der zur Konversion notwendige resonante Tunnelprozeß des im 2s-Zustand bereits vorhandenen Elektrons aufgrund der Gegenwart

der Bandlücke unterdrückt (Abbildung 136a). Liegt der 2s-Zustand im Energiebereich der Bandlücke, so ist ebenfalls keine Konversion möglich (Abbildung 136b). An Isolatoroberflächen wird daher immer der direkte AD-Prozeß von $^1\text{SHe}^*$ beobachtet /15,16/. Der Übergang von der Metall- zur Isolatoroberfläche mit zunehmender O_2 -Belegung ist fließend: immer mehr Valenzelektronen werden zur Bildung von Sauerstoffionen verbraucht, wodurch die Dichte besetzter Zustände unterhalb des Fermi-niveaus abnimmt. Daher sinkt die Emission aus den Valenzzuständen des Cäsiums mit zunehmender O_2 -Belegung kontinuierlich ab, wie Abbildung 131b zeigt (ausgenommen ist das Maximum bei 0.1 L O_2 -Dosis). Gleichzeitig nimmt die unbesetzte Zustandsdichte aufgrund der Ausbildung der Energielücke mit zunehmender O_2 -Belegung ab. Mit der Abnahme des Metallcharakters der Oberfläche sinkt aber auch die Wahrscheinlichkeit für die Konversion von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$. Der AD-Prozeß vollzieht sich dann direkt aus dem Singulettzustand ohne vorangehende Konversion von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$. Für den Ablauf des Konversionsprozesses ist eine hohe besetzte Zustandsdichte notwendig, damit der Übergang eines Metallelektrons in den unbesetzten 2s-Zustand des metastabilen Atoms mit meßbarer Wahrscheinlichkeit abläuft. Mit der Abnahme der Valenzelektronenkonzentration sinkt daher die Wahrscheinlichkeit für diesen Übergang und damit für den Konversionsprozeß. Ein Vergleich von Abbildung

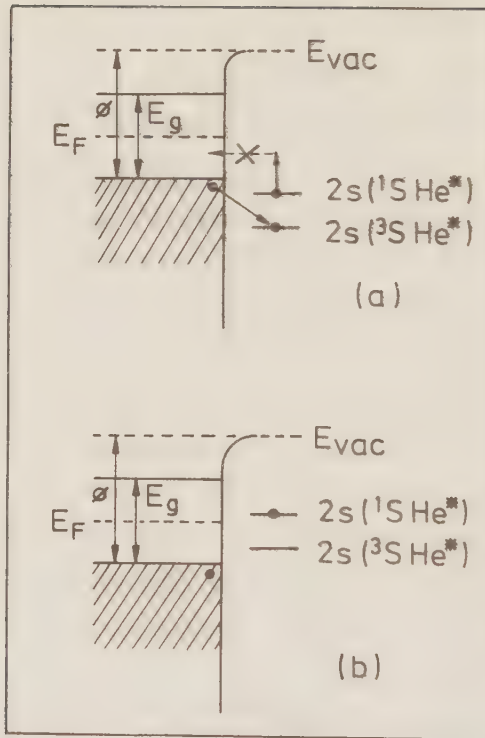


Abbildung 136. Der $1S He^* \rightarrow 3S He^*$ Konversionsprozeß läuft an Isolatoroberflächen wegen der Energielücke über der besetzten Zustandsdichte nicht ab. E_g bezeichnet die Breite der Energielücke.

131a mit 131b zeigt, daß die Abnahme der Wahrscheinlichkeit für den Ablauf des Konversionsprozesses in etwa mit der Abnahme der Intensität der Valenzbandemission korrelierbar ist. Jedoch ist Abbildung 136a zu entnehmen, daß auch die Gegenwart unbesetzter Zustände entscheidend dafür ist, ob der Konversionsprozeß von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ letztendlich abläuft. Bei einer O_2 -Belegung von 0.4 L (Abbildung 125c) ist der Metallcharakter der Oberfläche gerade soweit reduziert, daß in etwa der Punkt erreicht ist, bei dem $\Gamma_{\text{AD},1\text{S}}$ gerade über $\Gamma_{1\text{S} \rightarrow 3\text{S}}$ dominiert. Eine weitere Erhöhung der O_2 -Dosis auf 0.5 L senkt die besetzte und unbesetzte Zustandsdichte soweit ab, daß nur noch ein geringer Bruchteil der $^1\text{SHe}^*$ -Atome vor dem AD-Prozeß $^1\text{SHe}^* \rightarrow ^3\text{SHe}^*$ Konversion eingeht (Abbildung 129a). Mit zunehmendem Oxidationsgrad der Oberfläche schließlich, geht die Emission aus dem Cs-Valenzband und somit auch die Wahrscheinlichkeit für den Konversionsprozeß gegen Null (Abbildung 131a,b).

Die Untersuchung des Transformationsprozesses von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ hat ergeben, daß die schrittweise Oxidation einer Cs-Monolage zu einer Reduktion von $\Gamma_{1\text{S} \rightarrow 3\text{S}}$ führt. Dies läßt sich mit dem in Kapitel 3.4 vorgestellten AD-ähnlichen Mechanismus der Abbildung 57 verstehen. Mit dem (RI + RN)-Mechanismus in der Form, wie er von Lee et al. vorgeschlagen wurde /28/, kann die Änderung

von $1s \rightarrow 3s$ mit der O_2 -Belegung nicht erklärt werden. In Kapitel 3.4 wurde gezeigt, daß an sauberen Alkalimetalloberflächen ein Ablauf der Konversion von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ nach dieser Interpretation ebenfalls unwahrscheinlich ist.

5.2.2. Adsorption von Sauerstoff auf einer Cäsium-Multilage

MD-Messungen an einer Cs-Multilage mit metastabilen $^1\text{SHe}^*$ - bzw. $^3\text{SHe}^*$ -Atomen bei einer Probertemperatur von 140 K sind in den Abbildungen 139 bis 146 zusammengestellt. In Abbildung 139a und 139b sind nochmals die Energieverteilungen der aus einem sauberen Cs-Film emittierten Elektronen von Abbildung 68a gezeigt. Die Emissionspeaks dieser Spektren wurden bereits in Kapitel 4.1.1 diskutiert. Ebenso wie an einer Cs-Monolage (Kapitel 5.2.1) werden an einer Cs-Multilage $^1\text{SHe}^*$ -Atome mit hoher Wahrscheinlichkeit in $^3\text{SHe}^*$ -Atome umgewandelt. So sind im $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum (Abbildung 139a) ca. 92 % der Valenzbandemission auf Abregung von $^3\text{SHe}^*$ zurückzuführen (Abbildung 148a).

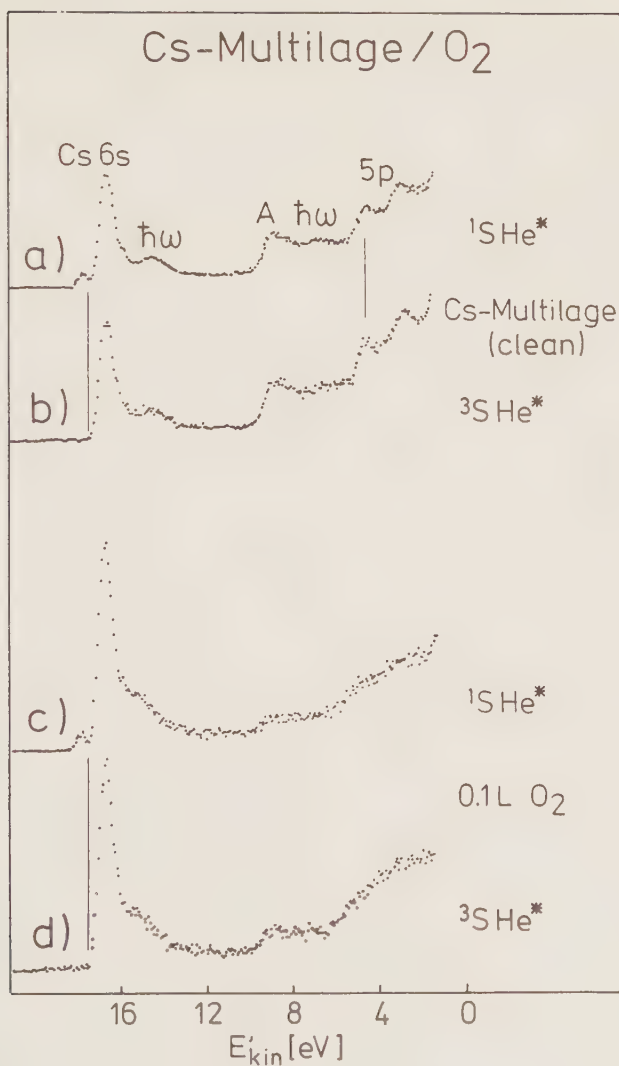


Abbildung 139. Singulett- bzw. Triplett- He^* - Spektren einer sauberen Cs-Multilage (a,b) mit 0.1 L O₂ (c,d), adsorbiert bei 140 K. $E'_{\text{kin}} = E_{\text{kin}} + \phi + \text{const.}$

Die Zugabe einer Sauerstoffdosis von 0.1 L bewirkt in den He^* -Spektren (Abbildung 139c,d) bereits eine drastische Änderung der Emissionscharakteristik im Vergleich zu einer sauberen Cs-Oberfläche: zum einen steigt die Valenzbandemission stark an. Dies wurde auch an der Cs-Monolage beobachtet. Zum anderen sind die Cs 5p-Emissionspeaks nicht mehr aufgelöst, sondern über einen Bereich von ca. 4.5 eV verschmiert. Da dies sowohl für das $^1\text{SHe}^*$ - (Abbildung 139c) als auch für das $^3\text{SHe}^*$ -Spektrum (Abbildung 139d) zutrifft, kann diese Verbreiterung nicht durch eine Änderung der $^1\text{SHe}^* \rightarrow ^3\text{SHe}^*$ Konversionswahrscheinlichkeit zustande kommen, wie dies bei der Monolage der Fall ist (vgl. Abbildung 129a und 129b). Zudem ist die Konversionswahrscheinlichkeit nahezu unverändert gegenüber der sauberen Oberfläche (Abbildung 148a). Vielmehr ist die Verbreiterung der 5p-Zustände auf die Bildung von Cs-Suboxiden, in denen sowohl Cs_{11}O_3 -Cluster als auch metallisches Cäsium vorliegt /37,58,82/, zurückzuführen. In der Tat tritt nach einer O_2 -Dosis von 0.1 L im UPSpektrum der für Cs_{11}O_3 charakteristische Emissionspeak bei einer Bindungsenergie von 2.8 eV auf (Abbildung 151). In Kapitel 2.3 wird auf diesen Punkt näher eingegangen. Die Elektronenemission aus den 5p-Dubletts der dem Sauerstoff benachbarten Cs-Atome der Cluster tritt bei um 0.6 eV bis 0.8 eV kleineren Bindungsenergien (höheren kinetischen Energien) auf /37,58,82/. Sie ist

in den MD-Spektren (Abbildung 139c,d) überlagert mit der 5p-Emission metallischer Cs-Atome. In den UP-Spektren sind diese Strukturen aufgelöst, sodaß vier 5p-Emissionsmaxima zu erkennen sind (siehe Abbildung 170b). Das Fehlen jeglicher Strukturen in den MD-Spektren, die direkt Sauerstoffzuständen zugeordnet werden könnten (im Gegensatz zu den UP-Spektren (Abbildungen 151 und 170b), zeigt, daß Sauerstoff in den Cs-Film inkorporiert wird. Dies deutet ebenfalls auf die Bildung des ionischen Komplexes Cs_{11}O_3 hin, in dem der Sauerstoff durch die Cs-Atome gegenüber He^* abgeschirmt ist (Abbildung 120). Im Gegensatz zur Multilage, kann bei der Monolage Sauerstoff bereits nach einer Dosis von 0.1 L anhand des Emissionspeaks bei $E'_{\text{kin}} = 12.2 \text{ eV}$ an der Oberfläche nachgewiesen werden (Abbildung 124c,d). Dies zeigt, daß Sauerstoff im Falle der Monolage nicht unter die oberste Atomlage diffundiert.

In Abbildung 142 sind $^3\text{SHe}^*$ -Spektren der Cs-Multilage im Bereich niedriger Sauerstoffbelegungen und ein $^3\text{SHe}^*$ -Spektrum der reinen Cs-Multilage einander gegenübergestellt. Erst ab einer O_2 -Dosis von 0.4 L ist ein für Sauerstoff charakteristischer Emissionspeak im Bereich von $E'_{\text{kin}} = 11.9 \text{ eV}$ ($E_{\text{B}} = 5.6 \text{ eV}$) zu erkennen (Abbildung 142d, Pfeil). Demnach ist ab dieser Belegung Sauerstoff auf der obersten Atomlage adsorbiert. Bis zu einer O_2 -Dosis von 0.3 L (Abbildung 142c) wird also

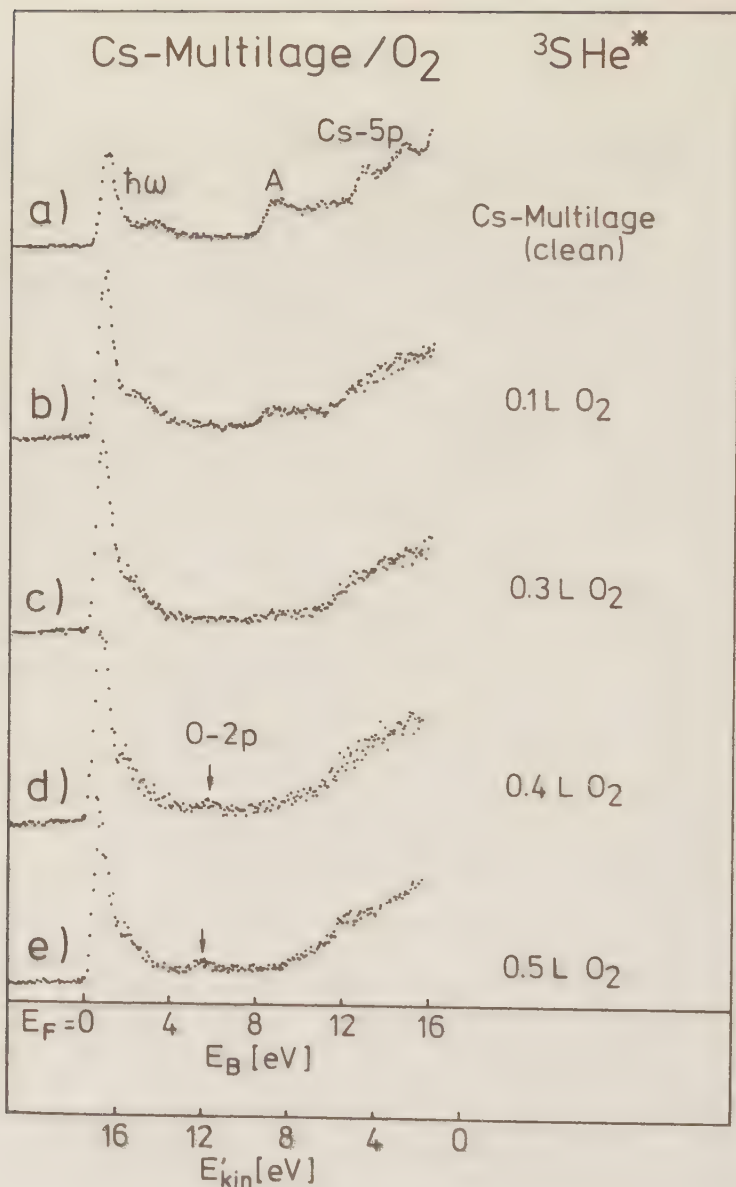


Abbildung 142. Triplet- He* - Spektren einer sauberen Cs-Multilage (a) mit 0.1 L O₂ (b), 0.3 L O₂ (c), 0.4 L O₂ (d) und 0.5 L O₂ (e), adsorbiert bei 140 K. $E'_{kin} = E_{kin} + \phi + \text{const.}$

Sauerstoff unter die oberste Atomlage der Cs-Schicht eingebaut und ist für metastabile Atome, die ausschließlich die Oberfläche prüfen, nicht zugänglich. Sauerstoff in Cs_{11}O_3 kann nur mit Methoden nachgewiesen werden, die mehrere Atomlagen untersuchen, beispielsweise mit UPS.

Ab einer O_2 -Dosis von 1.0 L sind die O_2 -induzierten Emissionspeaks in den He^* -Spektren gegeneinander um etwa 0.8 eV, den Unterschied in der Anregungsenergie zwischen $^1\text{SHe}^*$ und $^3\text{SHe}^*$, verschoben (Abbildung 144a,b). Daraus ist zu schließen, daß - im Gegensatz zur Monolage - an Sauerstoffplätzen keine Konversion von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ dem AD-Prozeß vorgelagert ist. Bei niedrigeren O_2 -Dosen als 1.0 L ist aufgrund der schwachen Intensität der Sauerstoffmaxima eine derartige Verschiebung nicht eindeutig feststellbar. Der metallische Charakter der Oberfläche bleibt auch nach 1.0 L O_2 -Dosis erhalten. Dies zeigt die immer noch sehr intensive Valenzbandemission (Abbildungen 144a,b und 148b), sowie die gegenüber der sauberen Oberfläche kaum reduzierte Konversionswahrscheinlichkeit (Abbildung 148a). Im Gegensatz dazu wird bei der Cs-Monolage bei dieser Belegung (Abbildung 131a) keine Valenzbandemission mehr beobachtet. Dieser Befund zeigt eindeutig, daß im Falle der Multilage Sauerstoff unter die äußerste Cs-Lage diffundiert.

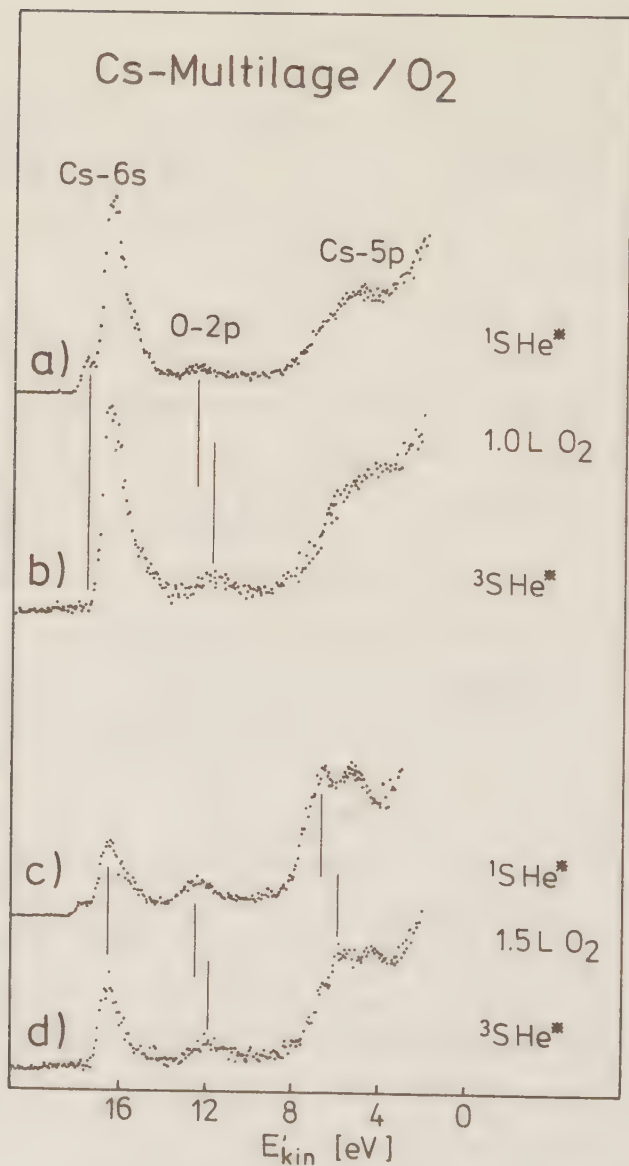


Abbildung 144. Singulett- bzw. Triplett- He* - Spektren einer Cs-Multilayer mit 1.0 L O₂ (a,b) und 1.5 L O₂ (c,d), adsorbiert bei 140 K. $E'_{kin} = E_{kin} + \phi + \text{const.}$

Der Vergleich der Änderung der Austrittsarbeit von Mono- bzw. Multilage während der O_2 -Adsorption (Abbildung 148c) macht diesen Unterschied ebenfalls deutlich: zum Erreichen des Austrittsarbeitsminimums genügt bei der Monolage eine viel geringere O_2 -Dosis als bei der Multilage. Der Einfluß von Sauerstoff auf die elektronische Struktur der Oberfläche ist also bei der Multilage bei kleineren O_2 -Dosen viel weniger ausgeprägt als bei der Monolage, da Sauerstoff im Falle der Multilage zunächst unter die oberste Cs-Schicht eingebaut wird. Das Minimum der Austrittsarbeitskurve tritt daher erst bei viel größeren Sauerstoffbelegungen auf. Ein Vergleich von Abbildung 148c und 148b zeigt, daß wie bei der Monolage auch bei der Multilage die Änderung der Emissionsintensität mit der O_2 -Dosis und der Verlauf der Austrittsarbeitskurve in etwa korrelierbar sind. Jedoch ist keine exakte Übereinstimmung beider Kurven zu erwarten, da die Emissionsintensität nicht nur von der Austrittsarbeit abhängt, sondern auch von der Valenzelektronenkonzentration. Diese nimmt jedoch mit zunehmender O_2 -Adsorption ab, da Valenzelektronen zur Bildung von Sauerstoffionen verbraucht werden. Ab einer bestimmten O_2 -Dosis wird die Zunahme der Emissionsintensität aufgrund der Abnahme der Austrittsarbeit durch diesen Effekt überkompensiert. Daher treten, wie im Falle der Multilage zu erkennen ist, das Maximum des Emissionsverlaufs und das Minimum der Austrittsar-

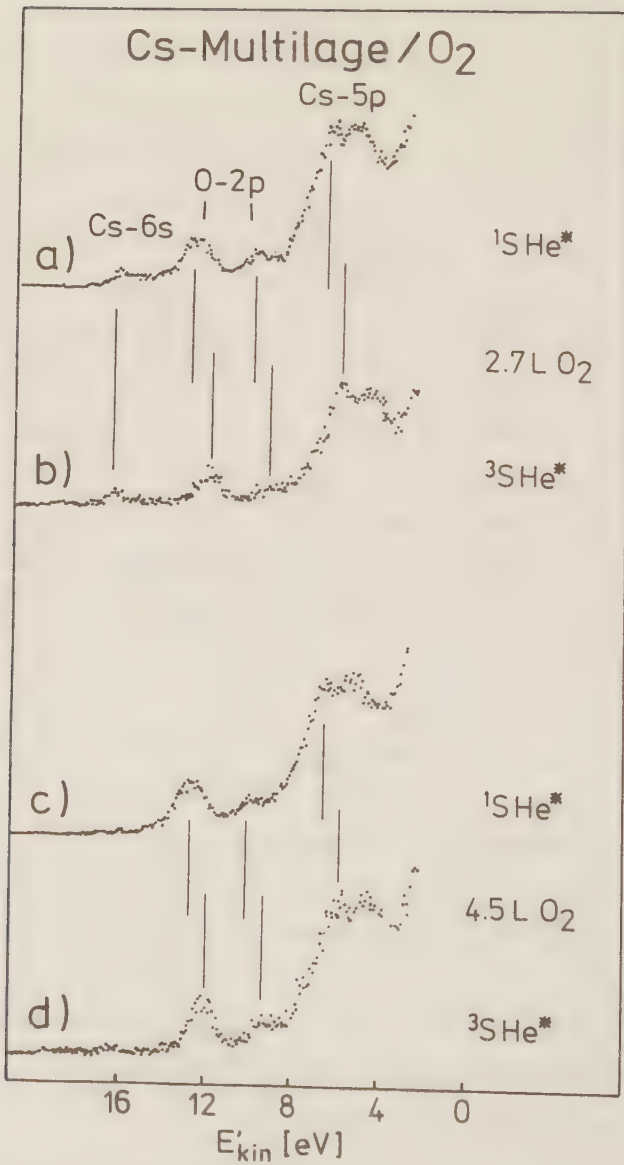


Abbildung 146. Singulett- bzw. Triplett- He* - Spektren einer Cs-Multilage mit 2.7 L O₂ (a,b) und 4.5 L O₂ (c,d), adsorbiert bei 140 K. $E'_{kin} = E_{kin} + \phi + const.$

beitskurve nicht exakt bei derselben O_2 -Belegung auf. Im Falle der Monolage vollziehen sich die Änderungen der Austrittsarbeit bzw. Emissionsintensität mit der Sauerstoffzugabe innerhalb eines sehr kleinen Intervalls, sodaß kleinere Adsorptionsschritte erforderlich wären, um einen der Multilage analogen Verlauf der beiden Kurven erkennen zu können.

Weitere wesentliche Unterschiede zur Oxidation der Cs-Monolage zeigen die He^* -Spektren für eine O_2 -Dosis von 1.5 L (Abbildung 144c,d): obwohl (analog zur Monolage) die zusätzliche O_2 -Zugabe zu einer starken Abnahme der Valenzbandemission führt (Abbildung 148b), nimmt die Konversionswahrscheinlichkeit (im Gegensatz zur Monolage) gemessen am Verhältnis der Valenzbandemissionsmaxima kaum ab (Abbildung 148a). Daraus ist zu schließen, daß der Metallcharakter nichtoxidierter Oberflächenbereiche erhalten bleibt. Dies gilt auch noch nach einer O_2 -Dosis von 2.7 L (Abbildung 146a,b), obwohl die Valenzbandemission nur noch sehr schwache Intensität aufweist (Abbildung 148a,b). Ab einer O_2 -Dosis von 4.5 L ist kaum noch Emission aus den Cs-Valenzzuständen zu beobachten (Abbildung 146c,d). Die AD-Spektren sind um den Unterschied in der Anregungsenergie zwischen $^1\text{He}^*$ und $^3\text{He}^*$ von 0.8 eV verschoben: an der oxidierten Oberfläche findet keine Konversion von $^1\text{He}^*$ zu $^3\text{He}^*$ mehr statt. Im Vergleich zu der

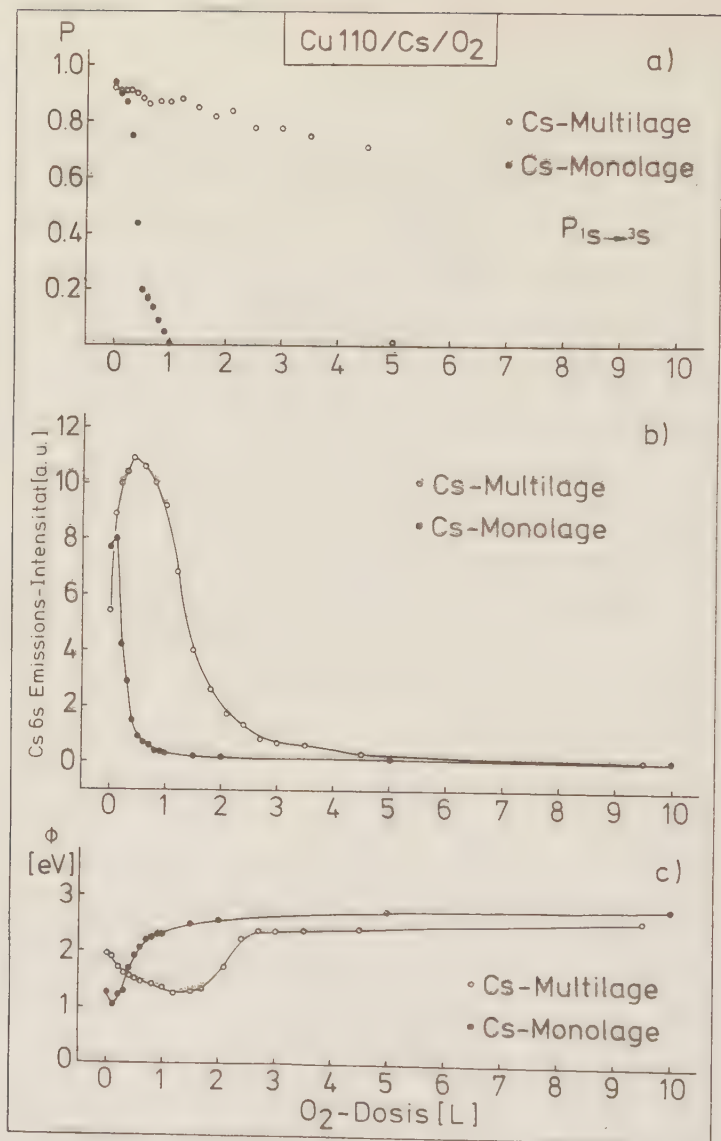


Abbildung 148. Vergleich der Wahrscheinlichkeit für den $^1\text{SHe}^* \rightarrow ^3\text{SHe}^*$ Konversionsprozeß (a), der integrierten Cs6s Emissionsintensität (b) und der Austrittsarbeit ϕ (c) einer Cs-Monolage (Punkte) und einer Cs-Multilage (Kreise), jeweils in Abhängigkeit des Sauerstoffangebots.

diffusen Emission in den He^* -Spektren geringerer O_2 -Belegung liefert die Ionisation der 5p-Zustände ab einer O_2 -Dosis von 1.5 L wieder zwei ausgeprägte Emissionsmaxima (Abbildungen 144c,d und 146). Dies kann folgendermaßen verstanden werden: Ab dieser Belegung hat an der Oberfläche die Konzentration metallischer Cs-Atome zugunsten oxidierter Cs-Atome stark abgenommen. Dies zeigt auch die Abnahme der Intensität der Emission aus den Cs-Valenzzuständen (Abbildung 148b). Daher überwiegt in den He^* -Spektren nun auch die Emission aus den 5p-Zuständen oxidierter Cs-Atome gegenüber der Emission aus den 5p-Zuständen metallischen Cäsiums. Es ist bekannt, daß sich für oxidierte Cs-Atome die 5p-Zustände zu niedrigeren Ionisationspotentialen verschieben /120,121,123/. Auch sind die 5p-Emissionsmaxima ab dieser Dosis in den $^1\text{SHe}^*$ - (Abbildungen 144c;146a,c) und den $^3\text{SHe}^*$ -Spektren (Abbildungen 144d;146b,d) um den Unterschied in der Anregungsenergie (0.8 eV) zwischen $^1\text{SHe}^*$ und $^3\text{SHe}^*$ gegeneinander verschoben, ebenso wie die O_2 -induzierten Emissionspeaks in den He^* -Spektren der Abbildungen 139, 144 und 146. An den oxidierten Bereichen der Oberfläche findet demnach keine Konversion von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ statt. Dieser Punkt ist bei der systematischen Oxidation der Monolage erst dann erreicht, wenn in den He^* -Spektren keine Emission aus den Cs-Valenzzuständen mehr zu beobachten ist, also bei vollständiger Oxidation (Abbil-

dung 129c,d). Die He^* -Spektren der Multilage bei O_2 -Dosen von 1.5 bzw. 2.7 L O_2 zeigen jedoch immer noch Emission aus dem Cs-Valenzband mit einer kaum reduzierten Wahrscheinlichkeit für den $^1\text{SHe}^* \rightarrow ^3\text{SHe}^*$ Konversionsprozeß. Dies deutet auf ein völlig unterschiedliches Adsorptionsverhalten von Sauerstoff an dicken Cs-Schichten bzw. Cs-Monolagen hin und soll im folgenden Kapitel diskutiert werden.

5.2.3. Die Adsorptionseigenschaften von Sauerstoff auf Cäsium: Vergleich der Oxidation von Monolage und Multilage

Bereits die unterschiedlich hohe Sauerstoffdosis, die notwendig ist, um mit Hilfe der MD-Spektroskopie Sauerstoff in der obersten Atomlage nachzuweisen, deutet darauf hin, daß sich die Adsorptionseigenschaften von Sauerstoff auf Cs-Mono- bzw. Multilagen stark unterscheiden: während in den MD-Spektren der Monolage bereits nach einer Dosis von 0.1 L O_2 -induzierte Elektronenemission auftritt (Abbildung 124c,d) sind in den MD-Spektren der Multilage erst nach der vierfachen O_2 -Dosis Sauerstoffmaxima zu erkennen (Abbildung 142d). Das UP-Spektrum der Cs-Multilage (Abbildung 151) zeigt jedoch, daß bereits nach einer O_2 -Dosis von 0.1 L das für Cs-Suboxide charakteristische Sauerstoffmaximum bei

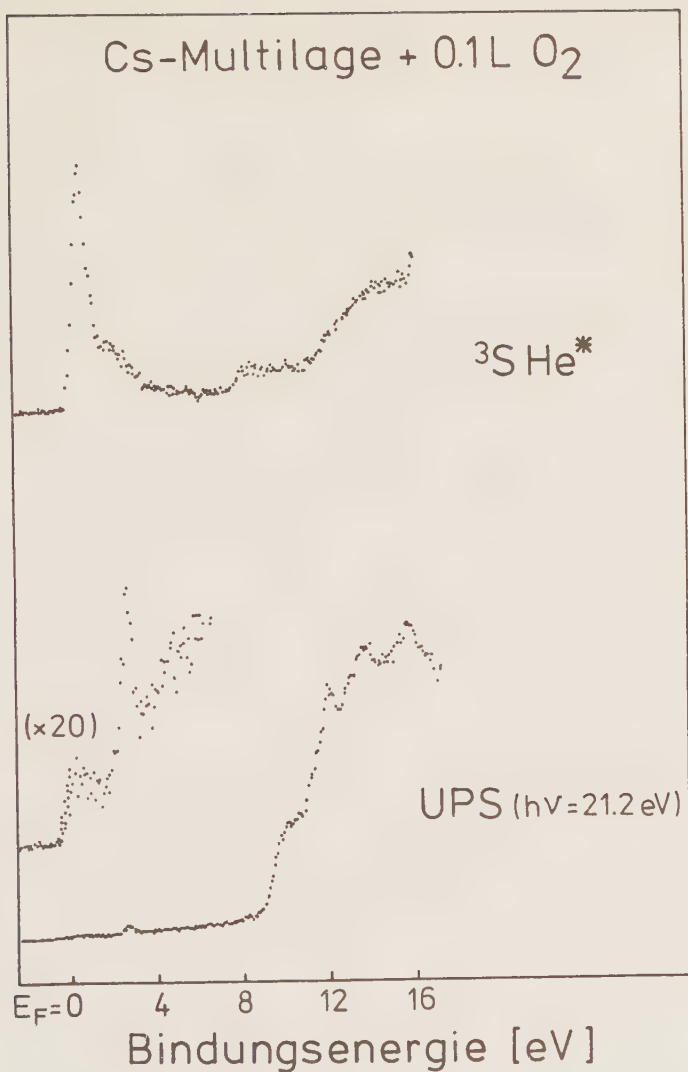


Abbildung 151. $^3\text{S He}^*$ -Spektrum sowie UP-Spektrum einer Cs-Multischicht nach Adsorption von 0.1 L O₂. Das UP-Spektrum zeigt das für Cs₁₁O₃-Cluster charakteristische Sauerstoffmaximum bei E_B = 2.8 eV. Der Nullpunkt der Energieskala entspricht dem des UP-Spektrums und wurde für das $^3\text{S He}^*$ -Spektrum um 1.4 eV korrigiert.

$E_B = 2.8$ eV auftritt /36,37,58,82/. Da das Sauerstoffatom in der ionisch gebundenen Gruppe $Cs_{11}O_3$ oktaedrisch von Cs-Atomen umgeben ist, ist es für ein metastabiles Atom an der Oberfläche vollständig durch Cs-Atome abgeschirmt (Abbildung 120). In den MD-Spektren kann daher keine Elektronenemission auftreten, die auf die Ionisation des 2p-Zustandes von Sauerstoff in $Cs_{11}O_3$ zurückzuführen ist. Daß diese Emission in der Tat nicht beobachtet wird, zeigen die $^3He^*$ -Spektren der Cs-Multilage (Abbildungen 142a,b,c und 151). Die Elektronenemission im Bereich von $E_B \approx 2-3$ eV schiebt zu kleineren Bindungsenergien und verschwindet mit zunehmender O_2 -Belegung (Abbildung 153). Dagegen nimmt die Intensität des Sauerstoffmaximums in den UP-Spektren zu (Abbildung 170b,c) mit wachsender O_2 -Belegung, so wie es für ein Sauerstoff-induziertes Emissionsmaximum zu erwarten ist. Die Emission im $^1He^*$ -Spektrum ist als Plasmonen-Energieverluststruktur ($\hbar\omega$) zu identifizieren /37,58,82/.

In Abbildung 153 sind $^1He^*$ -Spektren bei niedrigen O_2 -Belegungen der Cs-Multilage dargestellt. Das Spektrum der sauberen Oberfläche weist einen Plasmonenverlustpeak ($\hbar\omega$) bei einer kinetischen Energie von 2.1 eV unterhalb des Hauptmaximums auf; dieser Energieverlust entsteht durch die Anregung von Plasmaschwingungen in der Cs-Oberfläche durch die austretenden Elektronen.

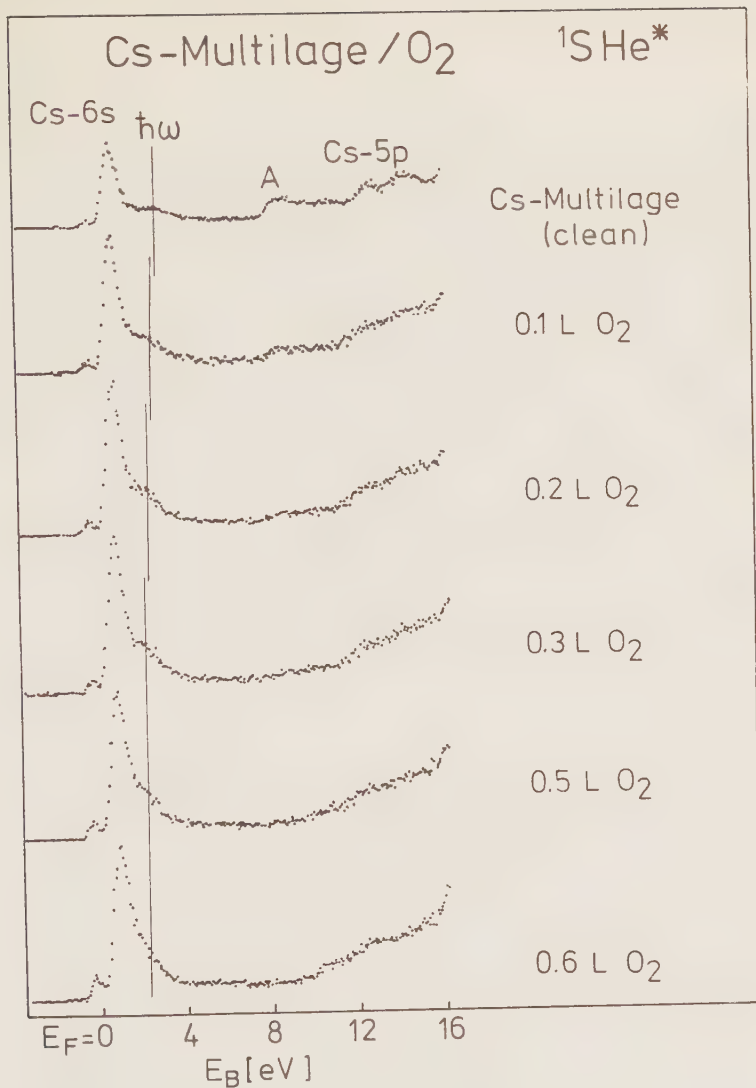


Abbildung 153. ¹SHe*-Spektren der Cs-Multilage mit unterschiedlichen O₂-Belegungen. Da die Abregung der metastabilen Atome im Anschluß an den Konversionsprozeß aus dem Triplettzustand erfolgt, entspricht der Nullpunkt der Energieskala dem des ³SHe*-Spektrums.

Die Plasmaenergie von 2.1 eV entspricht dem von Ebbinghaus et al. gefundenen Wert für die Erzeugung eines Oberflächenplasmons /37,58,82/ (siehe Kapitel 4.1.1). Die Anregung von Plasmaschwingungen in der Oberfläche ist ebenso wie der O_3VV -Augerübergang (Abbildung 70) nur möglich, wenn das Valenzband der Cs-Schicht besetzt ist /36,37,124,125/. Das Auftreten beider Strukturen in den MD-Spektren auch nach Zugabe von Sauerstoff zeigt neben der intensiven Valenzbandemission - zusätzlich den metallischen Charakter der Oberfläche. Jedoch ist dieser nicht völlig unbeeinflusst durch die Adsorption von Sauerstoff: mit der Sauerstoffzugabe nimmt zum einen die Intensität der auf dem O_3VV -Augerübergang beruhenden Elektronenemission ab, zum anderen schiebt der Plasmonen-Energieverlustpeak zu höheren kinetischen Energien. Beide Effekte sind bedingt durch die Abnahme der Zustandsdichte des Cs-Valenzbandes, die durch die O_2 -Zugabe reduziert wird, da Elektronen zur Bildung der zweifach negativ geladenen Sauerstoffionen in den Oktaederlücken von $Cs_{11}O_3$ verbraucht werden. Dadurch wird einerseits die Wahrscheinlichkeit für den Augerübergang reduziert, da eine hohe Konzentration an Valenzelektronen erforderlich ist, damit dieser überhaupt ablaufen kann. Andererseits nimmt die Oberflächen-Plasmafrequenz ω_{sp} ab, deren Quadrat der Elektronenkonzentration des Valenzbandes proportional ist /126/ (siehe Gleichung 166). Deshalb ist ein geringerer Energiebetrag

$\hbar \omega_{sp}$ notwendig, um eine Plasmaschwingung der Oberflächenelektronen zu erzeugen, was sich wiederum in einem geringeren Energieverlust der anregenden Elektronen bemerkbar macht. Daher liegt der Plasmonenverlustpeak umso näher am Hauptmaximum je höher die Sauerstoffdosis ist. Die $^1\text{SHe}^*$ -Spektren der Abbildung 153 zeigen, daß die Abnahme des Energieverlustes nur bis zu einer O_2 -Dosis von 0.3 L zu beobachten ist. Ab dieser Dosis ändert sich die Plasmafrequenz nicht mehr mit der Sauerstoffzugabe. Dieser Punkt wird später diskutiert. Ab einer O_2 -Dosis von etwa 1.0 L schließlich, tritt keine Energieverluststruktur mehr in den MD-Spektren auf.

Sauerstoffadsorption auf einer Cs-Multilage führt also zur Ausbildung einer heterogenen Schicht, wobei der Sauerstoff unter die oberste Cs-Lage eingebettet wird. Dabei behält diese ihren metallischen Charakter, was mit MDS anhand der intensiven Emission aus dem Cs-Valenzband einerseits, sowie durch das Fehlen Sauerstoff-induzierter Elektronenemission andererseits, nachgewiesen werden kann (Abbildung 139c,d). Auch das Auftreten von Plasmaschwingungen an der Oberfläche und des O_{3VV} -Augerüberganges zeigt den metallischen Charakter der Oberfläche. Die Oxidation der äußersten Atomlage setzt erst dann ein, wenn durch schrittweise O_2 -Zugabe die Konzentration an Cs-Oktaederlücken soweit

reduziert ist, daß keine weitere Bildung des ionischen Komplexes Cs_{11}O_3 mehr möglich ist. Dieser Punkt ist bei der untersuchten Cs-Multischicht etwa nach einer O_2 -Dosis von 0.4 L erreicht.

Im Gegensatz zur Multilage existieren in der zweidimensionalen Anordnung der Cs-Atome einer Monolage keine Cs-Oktaederlücken. Daher kann die Adsorption von Sauerstoff auf eine Cs-Monolage nicht zur Ausbildung des ionischen Komplexes Cs_{11}O_3 führen. Es ist deshalb nicht überraschend, daß Sauerstoff bereits nach einer Dosis von 0.1 L mit MDS in der obersten Atomlage nachgewiesen werden kann (Abbildung 124c,d).

Einen weiteren wesentlichen Unterschied zwischen den Adsorptionseigenschaften von Sauerstoff an einer Cs-Mono- bzw. Multilage zeigt der unterschiedliche Mechanismus der Penningionisation sauerstoffinduzierter Zustände bei der Abregung metastabiler $^1\text{SHe}^*$ -Atome. Dies läßt darauf schließen, daß die Struktur des Adsorbats auf einer Cs-Monolage völlig verschieden ist von der Struktur des Adsorbats auf einer mit Sauerstoff vorbelegten Cs-Multilage. In den $^1\text{SHe}^*$ -Spektren der Cs-Multilage werden die Sauerstoff-Emissionsmaxima ab einer Belegung von etwa 1.0 L ausschließlich durch einen AD-Prozeß von $^1\text{SHe}^*$ erzeugt (Abbildungen 144 und 146). Dagegen tritt an einer Cs-Monolage Konversion von

$^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ auf, bevor dann die Abregung des $^3\text{SHe}^*$ -Atoms erfolgt. In den $^1\text{SHe}^*$ -Spektren der Cs-Monolage werden die Sauerstoff-Emissionsmaxima also zunächst durch einen AD-Prozeß von $^3\text{SHe}^*$ erzeugt. Erst nach einer drastischen Abnahme der Elektronenemission aus den Cs-Valenzzuständen wird auch der AD-Prozeß von $^1\text{SHe}^*$ beobachtet (vgl. Abbildungen 124 bis 129).

Die Tatsache, daß bei der Elektronenspektroskopie mit $^1\text{SHe}^*$ der AD-Prozeß wie bei der reinen Alkalimetalloberfläche auch an adsorbiertem Sauerstoff erst im Anschluß an den Transformationsprozeß zu $^3\text{SHe}^*$ ablaufen kann, ist überraschend. Adsorbierte Teilchen besitzen im Vergleich zu Metalloberflächen eine deutlich niedrigere unbesetzte Zustandsdichte, sodaß der resonante Tunnelprozeß des angeregten 2s-Elektrons im $^1\text{SHe}^*$ in unbesetzte Zustände sehr unwahrscheinlich wird. Daher kann der $^1\text{SHe}^* \rightarrow ^3\text{SHe}^*$ Konversionsprozeß nur an Metalloberflächen ablaufen (Kapitel 3.4). Für den bei der Penningionisation des auf der Cs-Monolage adsorbierten Sauerstoffs vorgelagerten Konversionsprozeß kann also nur die Metalloberfläche verantwortlich sein. Dies läßt sich anhand eines Vergleichs des Singulett $\rightarrow$ Triplett Konversionsmechanismus mit dem an Übergangsmetalloberflächen ablaufenden Resonanzionisationsprozeß (RI) verstehen (Kapitel 3.1.2). Das 2s-Orbital im He^* -Atom ist räumlich ausgedehnter als das 1s-Orbital. Daher sind

die Übergangswahrscheinlichkeiten bei einem festen Abstand des metastabilen Atoms vor der Oberfläche für diese beiden Prozesse höher als für den AD-Prozeß. An Alkalimetalloberflächen (ϕ hinreichend klein) dominiert daher $\Gamma_{IS \rightarrow 3S}$ gegenüber Γ_{AD} . Ebenso dominiert an Übergangsmetalloberflächen (ϕ hinreichend groß) Γ_{RI} gegenüber Γ_{AD} . Durch Adsorption von CO auf Übergangsmetalloberflächen wird aufgrund der räumlichen Ausdehnung und der dichten Packung der CO-Moleküle auf der Oberfläche diese für die metastabilen Atome effektiv abgeschirmt. Durch die Abschirmung der besetzten und unbesetzten metallischen Zustandsdichte wird Γ_{RI} zugunsten von Γ_{AD} unterdrückt /1,2,7,12/. Im Gegensatz dazu führt die Adsorption von Sauerstoff auf Übergangsmetalloberflächen zu keiner Änderung des Abregungsprozesses /10/. Es konnte gezeigt werden /12/, daß der Abstand zur Oberfläche, den die metastabilen Atome im statistischen Mittel erreichen, die entscheidende Größe dafür ist, ob die Abregung über RI+AN oder den AD-Prozeß abläuft: im Falle der dicht gepackten CO-Schicht ist die Abschirmung der Oberfläche so effektiv, daß nur der AD-Prozeß ablaufen kann. Bei der relativ offenen Struktur der Sauerstoffadsorbatschicht hingegen ist die effektive Abschirmung der Oberfläche nur gegeben für Stöße des metastabilen Atoms mit den adsorbierten Teilchen, die zu einem möglichst großen Abstand des metastabilen Atoms von der Metalloberfläche führen. Dies ist der

Fall für Stöße im Bereich des durch einen zentralen Stoß in Richtung der Oberflächennormalen (on top-Stoß) definierten Stoßparameters (Abbildung 160a). Für die Vielzahl der Stoßparameter, die diese Bedingung nicht erfüllen (vgl. Abbildung 160b,c), kann das metastabile Atom die für den Tunnelprozeß der Resonanzionisation notwendigen kleinen Abstände zur Oberfläche erreichen. Daher dominiert bei der O_2 -Adsorption an Übergangsmetalloberflächen Γ_{RI} über Γ_{AD} . Offensichtlich ist eine effektive Abschirmung der Oberfläche bei der O_2 -Adsorption auf einer Cs-Monolage ebenfalls nicht gegeben. Nur für die geringe Anzahl von on top-Stößen mit adsorbierten Teilchen sollte keine vernachlässigbar geringe Wahrscheinlichkeit dafür bestehen, daß das $^1\text{SHe}^*$ -Atom ohne Konversion zu $^3\text{SHe}^*$ überlebt. Für alle Stoßparameter, die diese Bedingung nicht erfüllen, "spürt" das $^1\text{SHe}^*$ -Atom den Einfluß der metallischen Oberflächenzustandsdichte. Da in diesem Fall wegen der kleinen Austrittsarbeit der Oberfläche keine Resonanzionisation des $^1\text{SHe}^*$ -Atoms erfolgen kann, dominiert $\Gamma_{1S \rightarrow 3S}$ über $\Gamma_{AD, 1S}$. Auch an Adsorbatplätzen läuft daher der AD-Prozeß erst nach erfolgter Konversion ab. Die $^1\text{SHe}^*$ -Spektren der Abbildungen 124 bis 129 zeigen, daß in der Tat der Konversionsprozeß von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ vor der Penningionisation von O_2 -induzierten Zuständen in etwa mit der Abnahme der Valenzbandemission korreliert ist.

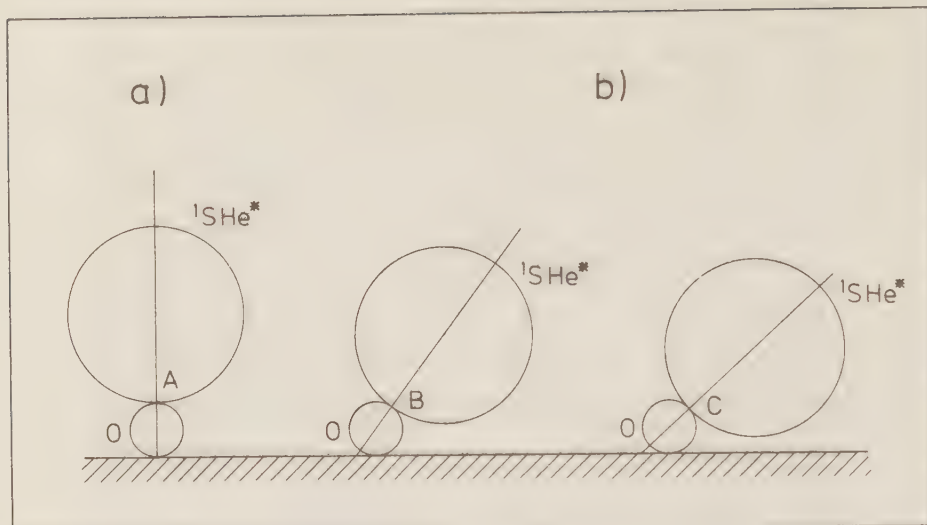


Abbildung 160. Hartkugelmodell für den Stoßprozess bei der Penningionisation adsorbierter Sauerstoffatome. Dem Modell wurde ein kovalenter Atomradius von $0.72 \text{ \AA}$ für adsorbierten atomaren Sauerstoff /133/ und von $2.4 \text{ \AA}$ für $^1\text{SHe}^*$ -Atome /52/ zugrunde gelegt. Im Falle des Stoßparameters A (on top-Stoß) ist $^1\text{SHe}^*$ durch die Adsorbatatome von der lokalen SDOS abgeschirmt.

Dies zeigt die zunehmende Elektronenemission durch den (direkten) AD-Prozeß von $^1\text{SHe}^*$ (Pfeile in den Abbildungen 125 und 129) im Vergleich zu den $^3\text{SHe}^*$ -Spektren. Folgender Schluß kann also aus obiger Argumentation für die Adsorptionseigenschaften von Sauerstoff auf der Cs-Monoschicht gezogen werden: adsorbierter Sauerstoff

bildet eine Schicht mit relativ offener Struktur. Wahrscheinlich liegt aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung der negativ geladenen Sauerstoffionen eine homogene Verteilung des Adsorbats auf der Oberfläche vor. Dafür spricht auch die Beobachtung geordneter Adsorptionsphasen bei LEED-Untersuchungen der O_2 -Adsorption auf Cs-/90/ bzw. K-Monolagen /127/.

Ganz anders als auf der Cs-Monolage, findet keine Konversion von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ an mit Sauerstoff belegten Plätzen auf der Cs-Multilage statt. Dies kann aufgrund der relativen Verschiebung der Sauerstoffmaxima in den $^1\text{SHe}^*$ - bzw. $^3\text{SHe}^*$ -Spektren ab etwa einer O_2 -Dosis von 1.0 L gerade gezeigt werden. Bei kleineren Sauerstoffdosen ist die Verschiebung aufgrund der schwachen Intensität der Sauerstoffmaxima nicht eindeutig zu erkennen. Trotz der Verschiebung der Sauerstoffmaxima in den MD-Spektren nach einer O_2 -Zugabe von 1.0 L zeigt die Oberfläche bei dieser O_2 -Belegung im wesentlichen Metallcharakter (Abbildung 144). Dadurch wird evident, daß an den mit Sauerstoff belegten Bereichen der Oberfläche $^1\text{SHe}^*$ -Atome gegenüber der Metallzustandsdichte effektiv abgeschirmt werden, da sonst wie bei der Monolage $\Gamma_{1S>3S}$ gegenüber $\Gamma_{AD,1S}$ dominieren müßte. Dies ist aber nur möglich bei einer dichten Packung des Adsorbats in diesen Bereichen. Nur dann ist die zur Unterdrückung des Konversionsprozesses von $^1\text{SHe}^*$ zu

$^3\text{SHe}^*$ notwendige Abschirmung der Oberfläche gegeben. Eine offene Struktur und homogene Verteilung des Adsorbats wie bei der Cs-Monolage liegt also im Falle der Cs-Multilage nicht vor. Vielmehr vollzieht sich die Oxidation der Oberfläche einer Cs-Multilage offenbar unter Bildung lokaler Inselbereiche von adsorbiertem Sauerstoff auf der Oberfläche. Die Bereiche, an denen kein O_2 adsorbiert ist, bleiben metallisch; dies zeigt einerseits die intensive Emission aus den Cs-Valenzzuständen, sowie andererseits das Fehlen jeglicher Emission in den $^1\text{SHe}^*$ -Spektren, die auf Penningionisation von Sauerstoffzuständen im Anschluß an die Konversion von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ zurückzuführen wäre, wie es bei der Cs-Monolage der Fall ist.

Noch deutlicher zeigt die Emission aus den Valenzzuständen des Cäsiums, daß die Adsorption von Sauerstoff auf einer Cäsium-Multilage zur Bildung von mit Sauerstoff belegten und damit ebenso zur Bildung von metallischen Inselbereichen an der Oberfläche führt, während Sauerstoff auf einer Monolage homogen über die Oberfläche verteilt ist. Offensichtlich besteht bei der Multilage kein direkter Zusammenhang zwischen der Abnahme der Intensität der Valenzbandemission mit zunehmender O_2 -Dosis (Abbildung 148b) und der Änderung der Wahrscheinlichkeit für die Konversion von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ (Abbildung 148a), wie dies bei der Monolage der Fall

ist (Abbildung 148a,b). Dies ist leicht zu verstehen, wenn man die unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften von Sauerstoff auf der Cs-Mono- bzw. Multilage betrachtet. Durch die Gleichverteilung des Adsorbats auf der Monolage nimmt die Oberflächenzustandsdichte bei schrittweiser O_2 -Zugabe kontinuierlich über die gesamte Oberfläche ab. Dadurch sinkt die Konversionswahrscheinlichkeit ebenfalls in etwa mit der Abnahme der Valenzbandintensität. Dieser Punkt wurde bereits diskutiert (Kapitel 5.2.1). Im Gegensatz dazu führt die Inselbildung bei der schrittweisen Adsorption von Sauerstoff auf der Multilage zu einem Abbau der Oberflächenzustandsdichte der lokalen Charakter besitzt: der Abbau erfolgt nicht kontinuierlich, sondern es werden Bereiche ausgebildet, in denen die Oberfläche lokal Isolatoreigenschaften aufweist. Trifft ein metastabiles $^1\text{SHe}^*$ -Atom auf einen solchen Bereich, so wird es über den AD-Prozeß abgeregt (Abbildung 136). In den metallischen Bereichen der Oberfläche hingegen ist die Zustandsdichte nahezu unverändert. Daher vollzieht sich der Abregungsprozeß von $^1\text{SHe}^*$ analog der reinen Metalloberfläche über den Konversionsprozeß aus dem Triplettzustand (Abbildung 148a). Diese beiden Möglichkeiten der Abregung sind in Abbildung 164 veranschaulicht. Mit zunehmender O_2 -Zugabe nimmt an der Oberfläche das Verhältnis von oxidierten zu metallischen Flächen immer mehr zu. Daher sinkt insgesamt die Intensität der Va-

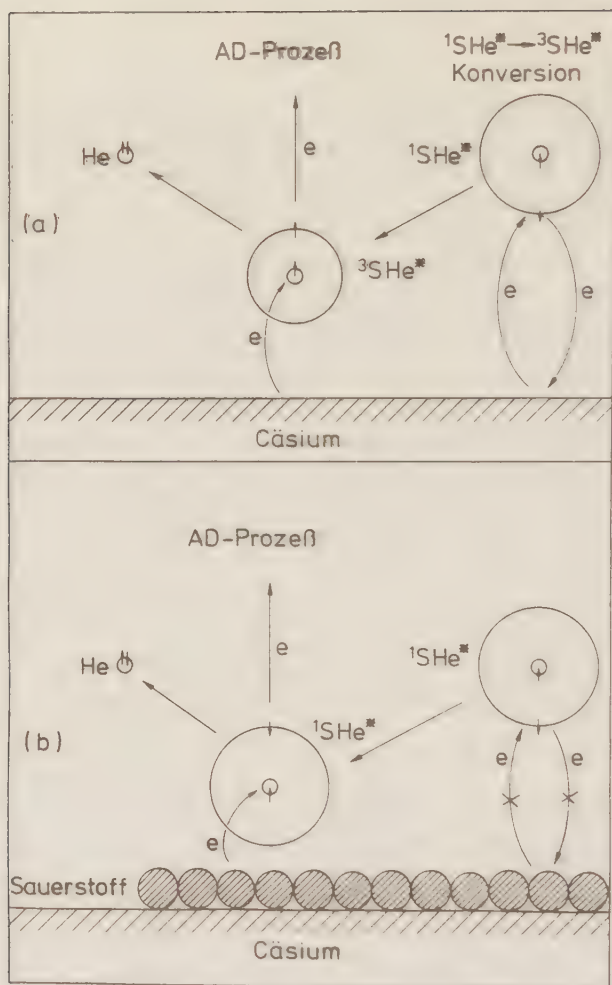


Abbildung 164. Durch die Wechselwirkung mit einer sauberen Cäsiumoberfläche werden $^1\text{SHe}^*$ -Atome in $^3\text{SHe}^*$ -Atome umgewandelt die dann über den AD-Prozeß abregt werden (a). Lokale Inselbereiche adsorbierten Sauerstoffs schirmen die Oberfläche effektiv ab, sodaß der Konversionsprozeß nicht ablaufen kann (b). Die Abregung der $^1\text{SHe}^*$ -Atome vollzieht sich dann direkt aus dem Singulett-Zustand.

lenzbandemission (Abbildung 148b). Jedoch bleibt die Konversionsrate bei der Emission aus dem Cs-Valenzband fast unverändert hoch, da diese Emission aus den immer noch vorhandenen metallischen Inselbereichen erfolgt. Mit dieser Vorstellung der Inselbildung läßt sich die schwache Abnahme der Konversionsrate im Bereich bis zu 4 L O_2 -Dosis zwanglos erklären. Die Zunahme der oxidierten Flächen führt aber auch zu einer Vergrößerung der Insel-"Randbereiche". An den Rändern der Inseln sollte eine Wahrscheinlichkeit von etwa 50 % dafür bestehen, ob ein $^1\text{SHe}^*$ -Atom durch Konversion in ein $^3\text{SHe}^*$ -Atom überführt wird. Je mehr solche Randbereiche existieren, umso wahrscheinlicher ist die direkte Abregung von $^1\text{SHe}^*$ auch an metallischem Cäsium. Jedoch wird auch bei O_2 -Belegungen, bei denen die Valenzbandintensität schon stark abgenommen hat, immer noch der größte Teil der $^1\text{SHe}^*$ -Atome in $^3\text{SHe}^*$ -Atome umgewandelt. Erst wenn die Cs-Valenzbandemission gegen Null geht, bricht die Konversionsrate auf Null ab (Abbildung 148a). Der Mechanismus der Oxidation der Cäsiummultilage läuft demnach bis zur vollständigen Oxidation über die Bildung lokaler Inselbereiche von adsorbiertem Sauerstoff ab.

Weitere Informationen über die Adsorptionseigenschaften von Sauerstoff auf einer Cäsium-Multilage können aufgrund der O_2 -induzierten Verschiebung der in den MD-

Spektren auftretenden Energieverluststrukturen abgeleitet werden (Abbildung 153). Daraus wird die Änderung der Oberflächenplasmafrequenz ω_{sp} mit der Sauerstoffzugabe experimentell bestimmt. Der Zusammenhang zwischen ω_{sp} und der Valenzelektronenkonzentration n (pro Volumeneinheit) wird durch folgenden Ausdruck beschrieben [126]:

$$\omega_{sp}^2 = \frac{1}{2 + \Delta\epsilon_R} \cdot \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \quad (166)$$

Dabei ist e die Elementarladung, m die effektive Elektronenmasse, ϵ_0 die dielektrische Feldkonstante und $\Delta\epsilon_R$ der Beitrag der Rumpfelektronen und Interbandübergänge zur Dielektrizitätskonstanten. Der Wert für $\Delta\epsilon_R$ beträgt für Cäsium 0.37 [128]. Aus Gleichung 166 kann die Valenzelektronenkonzentration n pro Volumeneinheit für die verschiedenen Werte von ω_{sp} in Abhängigkeit von der O_2 -Dosis bestimmt werden. Interessant für das Verständnis des Adsorptionsprozesses von Sauerstoff auf einer Cäsium-Multilage ist jedoch die Valenzelektronenkonzentration n_{Cs} pro Oberflächenatom. Für die Oberflächenatome der sauberen Cs-Multischicht gilt $n_{Cs} \approx 1$. Damit kann mit den aus Gleichung 166 erhaltenen Werten für n die Valenzelektronenkonzentration n_{Cs} pro Cs-Atom bestimmt werden. Die Änderung von n_{Cs} in Abhängigkeit von der Sauerstoffdosis ist in Abbildung 168 dargestellt. Die Werte für n_{Cs} der mit He^* untersuchten Cs-

Multilage stimmen mit den Daten überein, die bei der Untersuchung eines zweiten Cs-Films mit $^3\text{PNe}^*$ erhalten wurden (Kapitel 5.3). Dies zeigt die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Abbildung 168 ist zu entnehmen, daß n_{Cs} bis zu einer O_2 -Dosis von 0.3 L linear mit der Sauerstoffzugabe abnimmt. Ab dieser O_2 -Dosis führt weitere Sauerstoffzugabe zu keiner weiteren Änderung von n_{Cs} . Ab einer O_2 -Dosis von etwa 1.0 L treten keine der Cs-Valenzbandemission zuzuordnenden Plasmonenverluststrukturen mehr in den MD-Spektren auf (Abbildung 144a,b). In Abbildung 168 sind zusätzlich die Werte von n_{Cs} für die Cs-Suboxide eingetragen. Wie aufgrund des Cs/O-Phasendiagramms zu erwarten ist, wird zunächst das metallreichste Suboxid $(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{Cs}_{10}$ gebildet: nach einer O_2 -Dosis von 0.1 L entspricht die Valenzelektronenkonzentration eines Cs-Atoms der untersuchten Oberfläche in etwa der von $(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{Cs}_{10}$. Bereits nach einer O_2 -Dosis von 0.3 L ist die Valenzelektronenkonzentration pro Cs-Atom von Cs_{11}O_3 erreicht. Weitere Sauerstoffzugabe führt also über $(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{Cs}$ zur Ausbildung von Cs_{11}O_3 , dem einzigen in der Kette der Suboxide, das ausschließlich aus Cs_{11}O_3 -Clustern aufgebaut ist. Eine O_2 -Dosis von 0.3 L entspricht in etwa 60 % einer Monolage von atomarem Sauerstoff. Der relative Anteil an Sauerstoffatomen in Cs_{11}O_3 hingegen beträgt nur etwa 30 %. Da Sauerstoff nach 0.3 L O_2 -Zugabe noch nicht an der Oberfläche adsorbiert ist (Abbildung 142c), sollte nach

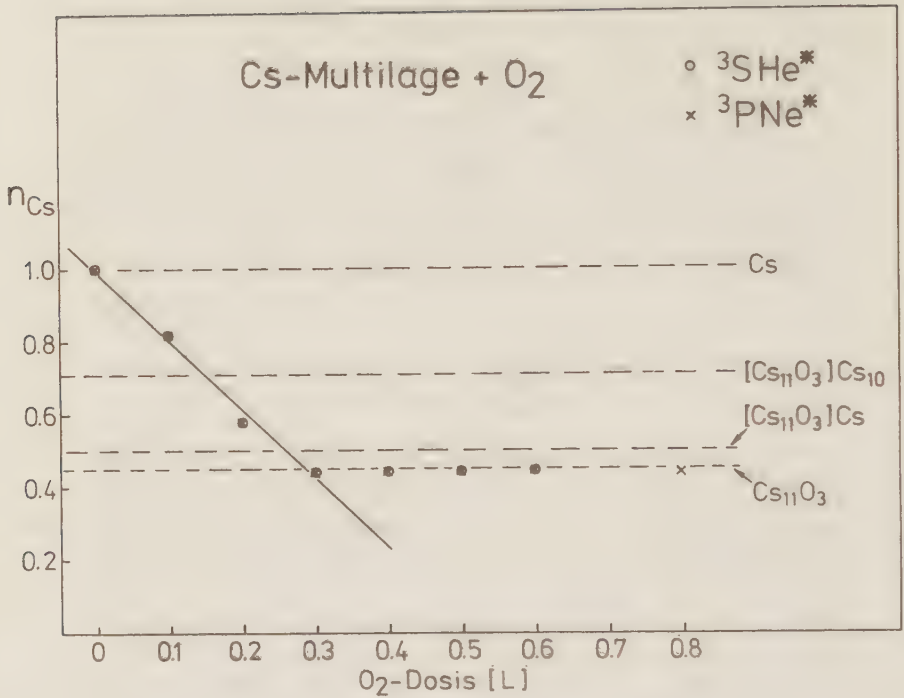


Abbildung 168. Valenzelektronenkonzentration n_{Cs} pro Oberflächenatom einer Cs-Multilage in Abhängigkeit von der O₂-Dosis. Zusätzlich ist n_{Cs} für die Cs-Suboxide eingetragen.

dieser Abschätzung Sauerstoff unter die ersten beiden Atomlagen der Cs-Schicht eingebettet werden. Dies steht im Einklang mit dem Strukturmodell von Cs₁₁O₃ (Abbildung 120), das zeigt, daß drei Schichten Cs-Atome zur Clusterbildung benötigt werden, sofern nicht die trigo-

nale Sauerstoffgruppierung aller Cluster parallel zur Oberfläche ausgerichtet sein sollte. Dieser Fall ist jedoch äußerst unwahrscheinlich. Sauerstoffzugabe führt bei der Cs-Multilage also bis zu einer Dosis von 0.3 L zur Diffusion von Sauerstoff unter die erste und zweite Cs-Lage. Es entsteht somit eine "Monolage" aus Cs_{11}O_3 -Clustern, die aus den obersten drei Cs-Lagen, sowie zwei Schichten O^{2-} -Ionen aufgebaut ist.

Die UP-Spektren der Cs-Multilage (Abbildung 170) bestätigen in eindrucksvoller Weise die Ergebnisse von Abbildung 168. Dies macht ein Vergleich der Lage und Anzahl der Cs 5p-Emissionsmaxima in den UP-Spektren der untersuchten Cs-Schicht mit Literaturdaten /37,58,82/ deutlich. In Abbildung 170a ist nochmals das UP-Spektrum der reinen Cs-Multischicht gezeigt. Die darin auftretenden Emissionsmaxima wurden bereits in Kapitel 4.1.1 diskutiert. Die Zugabe einer Sauerstoffdosis von 0.1 L führt zu einer Abnahme der 5p-Emissionsintensität ($E_B = 12.1$ bzw. 14.0 eV) rein metallischen Cäsiums (Abbildung 170b). Gleichzeitig sind zwei zusätzliche Emissionspeaks als Schultern zu erkennen. Die Lage dieser Peaks auf der Skala der Bindungsenergie entspricht mit $E_B = 11.5$ eV bzw. 13.1 eV genau der 5p-Emission, die im UP-Spektrum nach einer O_2 -Dosis von 0.3 L zu beobachten ist (Abbildung 170c). Nach dieser Dosis treten keine für rein metallisches Cäsium typi-

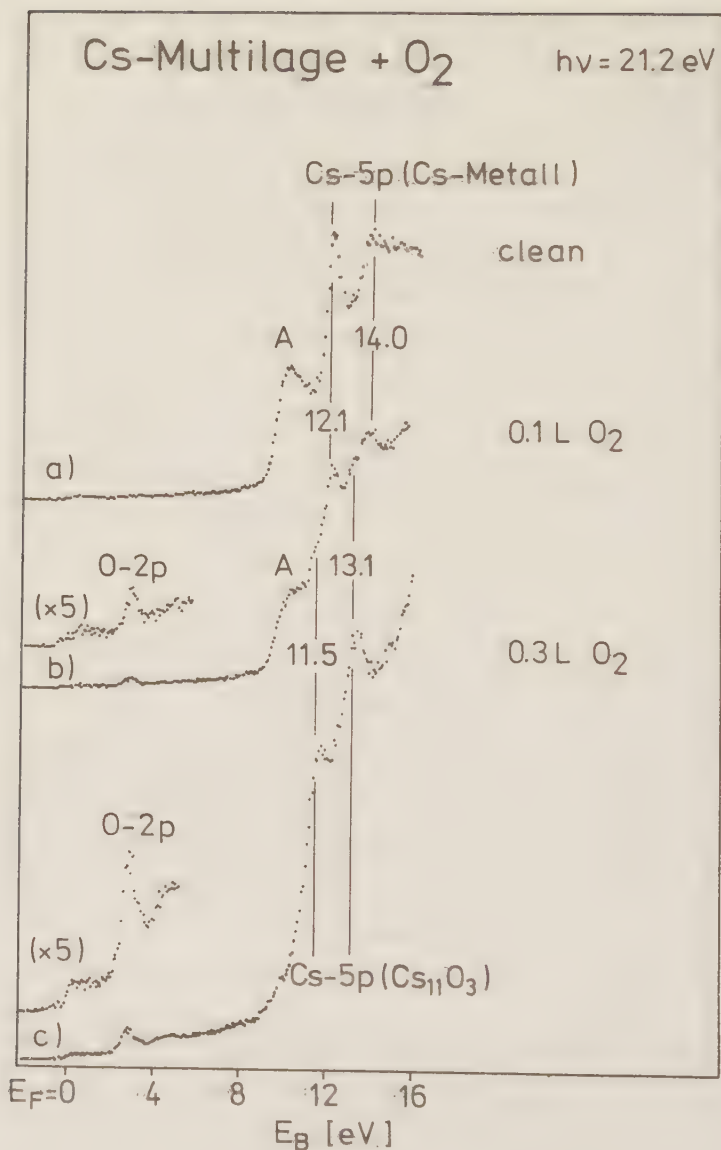


Abbildung 170. UP-Spektren einer sauberen Cs-Multilage (a) mit 0.1 L O₂ (b) und 0.3 L O₂ (c) adsorbiert bei 140 K.

schen 5p-Emissionsmaxima bei $E_B = 12.1$ bzw. 14.0 eV mehr auf. Ein Vergleich von Abbildung 170c mit Abbildung 172b zeigt, daß nach einer Sauerstoffzugabe von 0.3 L das von Ebbinghaus et al. /37,58,82/ dokumentierte UP-Spektrum für das stöchiometrische Suboxid $Cs_{11}O_3$ exakt reproduziert ist. Da auch kein Sauerstoff an der Oberfläche adsorbiert ist (Abbildung 142c), besteht demnach die Oberfläche bei dieser Belegung aus Cs-Atomen, die $Cs_{11}O_3$ -Clustern zugehörig sind. Zu demselben Ergebnis führte bereits der Vergleich der Valenzelektronenkonzentrationen pro Cäsiumatom (Abbildung 168). UPS-Messungen an stöchiometrischen $(Cs_{11}O_3)Cs_{10}$ wurden ebenfalls von Ebbinghaus et al. durchgeführt /37,58,82/. Das UP-Spektrum von Abbildung 172a zeigt das für dieses Suboxid charakteristische Quartett, das zustande kommt durch die Überlagerung der 5p-Emission rein metallischen Cäsiums und der 5p-Emission der Cs-Atome der Cluster. Im UP-Spektrum der untersuchten Cs-Fläche ist nach einer O_2 -Dosis von 0.1 L ebenfalls ein Quartett im Bereich der Cs-5p Emission zu erkennen (Abbildung 170b), dessen Peaklagen mit denen für $(Cs_{11}O_3)Cs_{10}$ übereinstimmen (Abbildung 172a). Auch die UP-Spektren zeigen also, daß gemäß dem Cs/O-Phasendiagramm zunächst das metallreichste Suboxid gebildet wird. Jedoch ist die auf die Ionisation der 5p-Zustände der Cs-Clusteratome zurückzuführende Elektronenemission bei der untersuchten Oberfläche (Abbildung 170b, $E_B =$

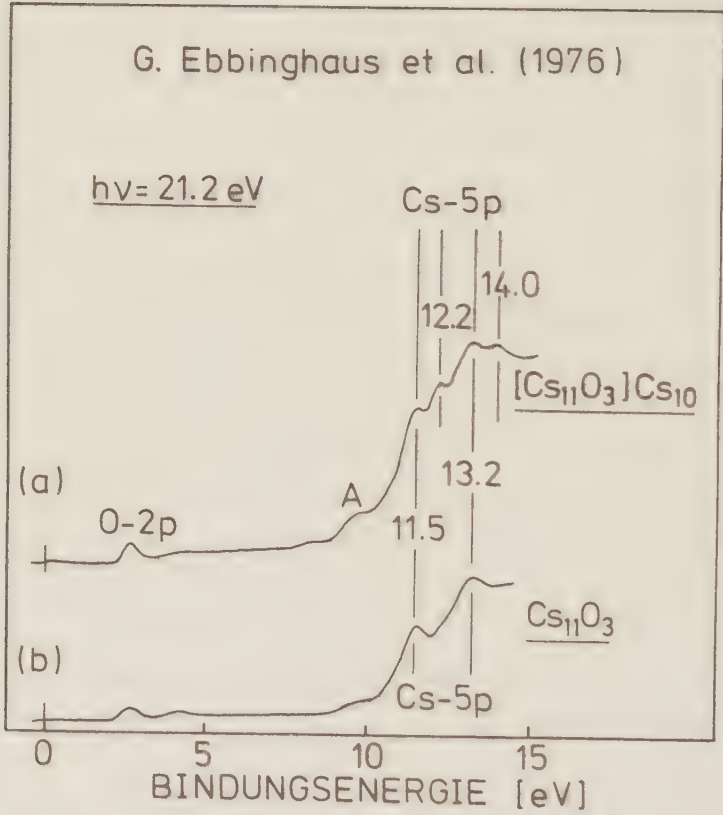


Abbildung 172. UP-Spektren der Suboxide $(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{Cs}_{10}$ und Cs_{11}O_3 /82/.

11.5 bzw. 13.1) weniger intensiv, als für das stöchiometrische Suboxid (Abbildung 172a). Offensichtlich ist eine höhere O_2 -Dosis notwendig, um das UP-Spektrum von $(Cs_{11}O_3)Cs_{10}$ exakt zu reproduzieren. Dies zeigt auch der Vergleich der Valenzelektronenkonzentrationen pro Cäsiumatom (Abbildung 168). Nach einer O_2 -Dosis von 0.1 L ist $(Cs_{11}O_3)Cs_{10}$ noch nicht quantitativ ausgebildet. Gemäß Abbildung 168 wäre eine Sauerstoffdosis von 0.15 L notwendig, um n_{Cs} für $(Cs_{11}O_3)Cs_{10}$ zu erreichen. Diese O_2 -Dosis entspricht einem relativen Anteil an atomarem Sauerstoff von ca. 15 %, verteilt auf zwei Cs-Lagen. Dies stimmt wiederum überein mit dem Sauerstoffanteil von ca. 15 % in $(Cs_{11}O_3)Cs_{10}$.

Im MD-Spektrum ist nach einer Sauerstoffdosis von 0.1 L das im UP-Spektrum auftretende 5p-Quartett (Abbildung 170b) nicht aufgelöst (Abbildung 153). Wegen der im Vergleich zu UPS geringeren Intensität (Kapitel 3.1.1) sind die beiden 5p-Emissionsmaxima von $Cs_{11}O_3$ bei 0.3 L O_2 -Dosis ebenfalls nur sehr schwach zu erkennen (Abbildung 153). Zwischen 0.4 und 1.0 L weisen die UP-Spektren der Cs-Multilage diskrete 5p-Emissionsmaxima auf (Abbildungen 170 und 198). Im Gegensatz dazu ist in den MD-Spektren bei diesen O_2 -Belegungen die Emission aus den 5p-Zuständen des Cäsiums über einen Energiebereich von 4 bis 5 eV verschmiert (Abbildungen 153 und 144a,b). Der Schwerpunkt dieser Emission ist ab 0.4 L

O_2 -Dosis zu kleineren Bindungsenergien hin verschoben (vgl. Abbildung 153). Ab genau dieser Dosis ist Sauerstoff auf der Oberfläche adsorbiert. Da mit MDS lokal nur die oberste Atomlage untersucht wird, enthalten die MD-Spektren zusätzlich zur 5p-Emission metallischer Cs-Atome der $Cs_{11}O_3$ -Clusterschicht jetzt auch die 5p-Emission oxidierter Cs-Atome, die bei kleineren Bindungsenergien auftritt /120,121,123/. Dieses Quartett ist ebenfalls nicht aufgelöst. Ab einer O_2 -Dosis von 1.5 L überwiegt die Emission aus den 5p-Zuständen oxidierter Cs-Atome, sodaß die MD-Spektren wieder ein 5p-Dublett aufweisen. Da im Gegensatz zu MDS die UP-Spektroskopie über mehrere Atomlagen mittelt, fällt der Anteil der 5p-Emission oxidierter Cs-Atome der obersten Atomlage nicht ins Gewicht. UP-Spektren enthalten daher zwischen 0.4 L und 1.0 L weiterhin die beiden für $Cs_{11}O_3$ typischen 5p-Emissionsmaxima. Nur aufgrund der extremen Oberflächenempfindlichkeit metastabiler Atome kann die unterschiedliche Zusammensetzung der äußersten Atomlage und tieferer Atomlagen gezeigt werden.

Ist nach einer O_2 -Dosis von 0.3 L der Wert für n_{Cs} , der der Valenzelektronenkonzentration in $Cs_{11}O_3$ entspricht, einmal erreicht, so bleibt n_{Cs} auch bei weiterer O_2 -Zugabe konstant (Abbildung 168). Sobald nach einer O_2 -Dosis von 0.3 L eine Schicht $Cs_{11}O_3$ ausgebildet ist, erfolgt keine weitere Diffusion von Sauerstoff unter

die oberste Cs-Lage. Andernfalls sollte in den UP-Spektren nach dieser O_2 -Dosis die Intensität des für Cluster-Sauerstoff typischen Emissionsmaximums bei $E_B = 2.8$ eV zunehmen. Es ist jedoch trotz einer Erhöhung des O_2 -Angebots zunächst eine Abnahme der Intensität zu beobachten (Abbildung 181). MD-Spektren zeigen, daß ab einer Dosis von 0.4 L Sauerstoff an der Oberfläche adsorbiert ist (Abbildung 142d,e). Die Abnahme der Intensität des Sauerstoffmaximums bei $E_B = 2.8$ eV in den UP-Spektren ist demnach zurückzuführen auf inelastische Streuung der ausdringenden Elektronen an adsorbierten Teilchen. Die Adsorption von Sauerstoff auf der Oberfläche hat jedoch bis zu einer O_2 -Dosis von etwa 1.0 L keinen Einfluß auf die Valenzelektronenkonzentration n_{Cs} , die ab 0.3 L Sauerstoffzugabe konstant ist (Abbildung 168). Dies beweist erneut, daß Sauerstoff auf einer vorbelegten Cs-Multilage unter Bildung lokaler Inselbereiche adsorbiert; denn nur wenn Sauerstoff Inseln bildet, können an der Oberfläche Bereiche existieren, deren Metallcharakter trotz einer Erhöhung der Sauerstoffdosis unverändert bleibt. Wäre beispielsweise Sauerstoff homogen auf der Oberfläche verteilt, würden im Mittel pro Cäsiumatom der Oberfläche gleich viele Valenzelektronen zur Bildung der negativ geladenen Sauerstoffionen verbraucht; n_{Cs} müßte dann kontinuierlich mit wachsender O_2 -Belegung abnehmen. Dies ist bis zu einer Dosis von 0.3 L auch der

Fall (Abbildung 168). Die Bildung der Cs_{11}O_3 -Cluster erfolgt offensichtlich homogen über die gesamte Oberfläche. Sobald jedoch Sauerstoff an der Oberfläche adsorbiert ist, werden Inselbereiche gebildet und die Valenzelektronenkonzentration n_{Cs} der metallischen Cäsiumatome der Oberfläche bleibt lokal erhalten. Die MD-Spektren setzen sich demnach zusammen aus der Abregung metastabiler He^* -Atome an metallischen Cs-Atomen der Oberfläche einerseits und an Sauerstoffatomen der Oxidinseln andererseits. Erstere führt zur Valenzbandemission, verbunden mit dem für Cs_{11}O_3 charakteristischen Energieverlust. Letztere führt zur Ionisation der 2p-Zustände des Inselfauerstoffs. Dies zeigt einmal mehr den lokalen Charakter des Penningprozesses.

Die Konstanz von n_{Cs} ab 0.3 L Sauerstoffzugabe führt also zu dem Befund, daß die Bildung von Sauerstoffinseln an der Cs-Oberfläche bereits ab der Dosis erfolgt, ab der gerade Sauerstoff mit MDS an der Oberfläche nachgewiesen werden kann. Zu diskutieren ist noch, weshalb diese Inselbildung überhaupt stattfindet. Dies kann aufgrund der hohen Bildungstendenz und Stabilität der Cs_{11}O_3 -Cluster verstanden werden. Leider existieren, abgesehen von den Schmelztemperaturen, keine thermodynamischen und kinetischen Daten für die Sauerstoffadsorption auf Cäsium. Daher kann die Energetik des Adsorptionsprozesses hier nur qualitativ diskutiert werden.

Folgende experimentellen Ergebnisse zeigen die hohe Bildungstendenz der Cluster:

- Sauerstoff weist in Cäsium eine äußerst geringe homogene Löslichkeit auf. So führt bereits eine Verunreinigung des Metalls mit 2 ppm Sauerstoff zu einer drastischen Änderung des Schmelzverlaufs /104/. Dies weist auf die Tendenz des Sauerstoffs zur Clusterbildung hin.
- Es ist kein Suboxid bekannt, das isolierte Cs_6O -Oktaeder enthält /129/, sogar im geschmolzenen Zustand enthalten Cs-Suboxide die Struktureinheit Cs_{11}O_3 /36/.
- Sauerstoffzugabe auf die hier untersuchte Cs-Multilage führt zur Ausbildung einer Schicht Cs_{11}O_3 .

Im Cs/O-Phasendiagramm folgt auf Cs_{11}O_3 das sauerstoffreichere Suboxid Cs_3O . Dieses ist zwar thermodynamisch stabiler, wie ein Vergleich der Schmelztemperaturen von 52.5°C für das Suboxid Cs_{11}O_3 /104/ und 166°C für Cs_3O /104/ zeigt. Jedoch besteht zwischen dem Kristallgitter von Cs_{11}O_3 und dem von Cs_3O kein einfacher geometrischer Zusammenhang, da Cs_3O keine Cs_{11}O_3 -Struktureinheiten mehr enthält /109/. Deshalb ist zur Umwandlung von Cs_{11}O_3 in Cs_3O eine Umorientierung des

Kristallgitters erforderlich. Dieser Umstrukturierungsprozeß ist aktiviert, da Energie zum Abbau der stabilen Cs_{11}O_3 -Cluster aufgewendet werden muß. Ist einmal eine Schicht Cs_{11}O_3 ausgebildet, so ist die weitere Diffusion von Sauerstoff in die Cs-Schicht unterdrückt, da dies eine Störung des Cs_{11}O_3 -Clustergefüges zur Folge haben würde. Die Diffusion eines Sauerstoffatoms unterhalb der zweiten Cs-Lage unter die dritte Schicht beispielsweise, wäre gleichbedeutend mit der Zerstörung zweier Cluster: zum einen wäre im Ausgangscluster eine Oktaederlücke unbesetzt (" Cs_{11}O_2 "), zum anderen würde einem benachbarten Cluster ein Cs_6O -Oktaeder hinzugefügt. Dieser Prozeß ist unter den gegebenen Bedingungen also sehr unwahrscheinlich. Daher wird weiterer Sauerstoff nicht mehr in den Cs-Film eingebaut, sondern bleibt an der Oberfläche lokalisiert (Abbildung 142d,e). Die Adsorption eines Sauerstoffatoms auf ein Cs_{11}O_3 -Cluster stellt den ersten Schritt zur chemischen Umwandlung von Cs_{11}O_3 in die thermodynamisch stabilere Cs_3O -Phase dar. Die Aktivierungsenergie E_{a1} dieser Störung der Cs_{11}O_3 -Struktur wird durch die Adsorptionswärme kompensiert. Kommt ein weiteres Sauerstoffatom hinzu, kann es entweder an ein weiteres Cluster adsorbiert werden, wozu wiederum die Aktivierungsbarriere E_{a1} überwunden werden muß. Oder es adsorbiert an ein Cluster, auf dem sich bereits ein Sauerstoffatom befindet. Dazu muß die Aktivierungsenergie E_{a2} aufgebracht

werden. Da im letzten Fall die Clusterstruktur durch das schon vorhandene Sauerstoffatom bereits gestört ist, wird E_{a2} kleiner sein als E_{a1} . Es ergibt sich somit eine Stabilisierung eines Clusters mit zwei Sauerstoffatomen gegenüber zwei Clustern mit einem Sauerstoffatom. Auf diese Weise entstehen lokal Kristallisationskeime, an denen sich die Oxidation unter Inselbildung fortsetzt. Dieser Mechanismus stellt ähnlich der Adsorption von Wasserstoff auf der Nickel-(110)-Oberfläche /130/ ein Beispiel für homogene Keimbildung dar, bei der die kritische Keimgröße bereits erreicht ist, wenn nur ein zusätzliches Sauerstoffatom aufgenommen wird. Keimbildungsprozesse dieser Art werden beispielsweise beim Wachstum dünner metallischer Filme auf inerten Substraten beobachtet /131/.

Sehr gut zu dieser Vorstellung der Adsorption von Sauerstoff auf eine Cs-Multilage paßt die Änderung der Intensität des für $Cs_{11}O_3$ -Cluster typischen Sauerstoffmaximums bei einer Bindungsenergie von 2.8 eV in den UP-Spektren (Abbildungen 181 und 182). Nach einer Sauerstoffzugabe von 0.3 L ist die Bildung einer Schicht $Cs_{11}O_3$ gerade abgeschlossen. Daher ist die Intensität des Emissionspeaks bei 2.8 eV Bindungsenergie maximal (Abbildung 182). Die Erhöhung des O_2 -Angebots führt zunächst zur Abnahme der Intensität, da Sauerstoff an der Oberfläche adsorbiert wird und ein

Teil der emittierten Elektronen an Adsorbatatomen gestreut wird. Da die Adsorption von Sauerstoff an der Oberfläche gleichbedeutend ist mit der Zerstörung von Cs_{11}O_3 -Clustern, erniedrigt sich die Aktivierungsbarriere für die Diffusion von Sauerstoff innerhalb der Cs-Schicht. Dies führt zur Ausbildung von Cs_3O bzw. Cs_2O , den im Cs/O-Phasendiagramm auf Cs_{11}O_3 folgenden höheren Oxiden (vgl. Tabelle 118), die ebenfalls Sauerstoff in Cs-Oktaederlücken enthalten /109,132/. UPSpektren von Cs_2O zeigen aber ebenfalls ein charakteristisches Sauerstoffmaximum bei einer Bindungsenergie von 2.8 eV /58/. Daher steigt die Intensität des Emissionsmaximums bei 2.8 eV mit weiterer O_2 -Zugabe wieder an (Abbildung 182). Zudem läßt die Zunahme der Halbwertsbreite des Sauerstoffmaximums von 0.6 eV bei 0.3 L O_2 -Dosis (Abbildung 181b) auf etwa 1.5 eV bei 0.8 L O_2 -Dosis (Abbildung 181e) auf die Bildung von Cs_2O schließen /58/. Die Bildung der höheren Oxide des Cäsiums soll jedoch in Kapitel 3 behandelt werden.

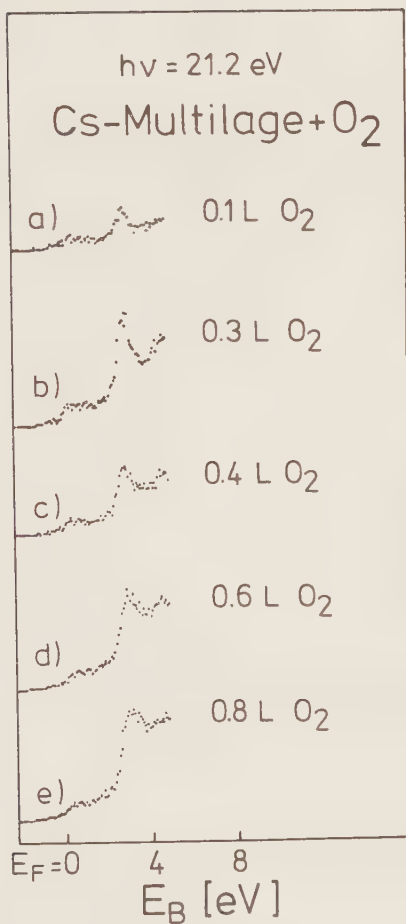


Abbildung 181. Hochenergetischer Anteil der UP-Spektren einer Cs-Multilage bei unterschiedlichen O₂-Belegungen.

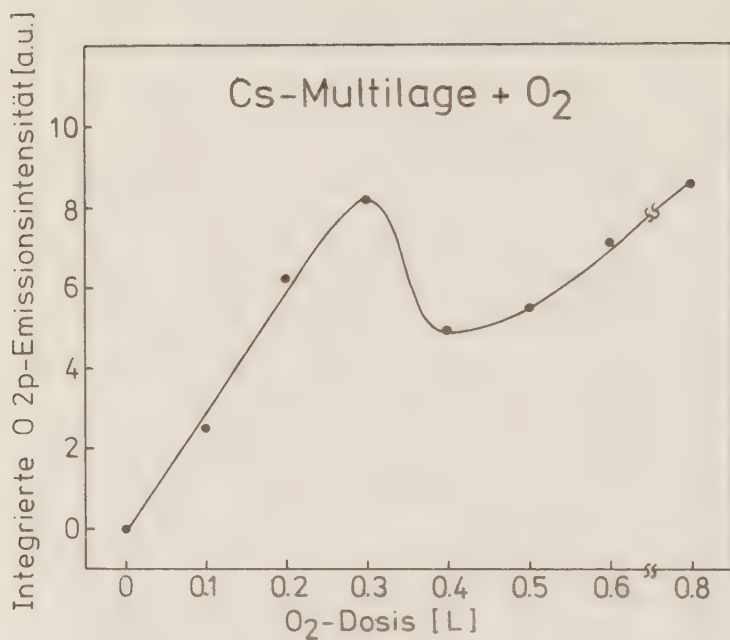


Abbildung 182. Integrierte Intensität des in den UP-Spektren auftretenden, für Cs_{11}O_3 -Cluster charakteristischen Emissionsmaximums in Abhängigkeit von der O_2 -Dosis.

5.2.4. Zusammenfassung

Die Untersuchung der Adsorption von Sauerstoff auf Cäsiumschichten führte zu folgenden Ergebnissen:

- Die Ergebnisse mit MDS zeigen, daß Cs-Monolagen und Cs-Multilagen unterschiedliche Reaktionen mit Sauerstoff aufweisen. Im Falle der Cs-Monolage wird Sauerstoff bereits bei kleinsten Belegungen an der obersten Atomlage adsorbiert. Im Gegensatz dazu diffundiert im Falle der Multilage Sauerstoff unter Bildung von Cs-Suboxiden zunächst in tiefere Schichten, wobei die oberste Atomlage metallisch bleibt. Dies kann aufgrund der extremen Oberflächenempfindlichkeit metastabiler Atome nur mit MDS direkt gezeigt werden. Photoelektronenspektren hingegen enthalten zusätzlich Information aus mehreren Atomlagen. Daher kann mit UPS auf die Einbettung von Sauerstoff in die Cs-Schicht, sowie auf den Metallcharakter der obersten Atomlage nur indirekt, in Verbindung mit Strukturüberlegungen, geschlossen werden.
- Die Übergangsrate für den Transformationsprozeß von $^1\text{She}^*$ zu $^3\text{She}^*$ wird durch die Adsorption von Sauerstoff auf der Cs-Monolage stark beeinflusst. Eine Korrelation dieses Einflusses mit Änderungen der

Austrittsarbeit der Oberfläche während der Adsorption ist nicht möglich. Voraussetzung für den Ablauf des Konversionsprozesses ist vielmehr die Gegenwart einer hinreichend hohen (besetzten und unbesetzten) lokalen Oberflächenzustandsdichte (SDOS). Die Abnahme der Übergangsrate für die Konversion mit zunehmender Adsorbatbelegung ist zurückzuführen auf die Abnahme der lokalen SDOS, d.h. einem Übergang der Oberfläche vom metallischen Charakter zum Isolator.

- Umgekehrt kann aufgrund der Empfindlichkeit des Konversionsprozesses bezüglich der Veränderung der lokalen SDOS weitere Information über die Adsorptionscharakteristik von Sauerstoff auf Cäsiumschichten gewonnen werden. So kann gezeigt werden, daß adsorbierter Sauerstoff auf einer Cs-Monolage eine offene Struktur bildet. Im Gegensatz dazu adsorbiert Sauerstoff auf der Cs-Multilage unter Inselbildung, sobald eine Schicht Cs_{11}O_3 ausgebildet ist. Dies kann aufgrund des lokalen Charakters des Penningprozesses einerseits, sowie der Anwendung des Konversionsprozesses als "Sonde" für die adsorbatinduzierte, lokale Variation der SDOS andererseits eindeutig demonstriert werden.

5.3. Adsorption von Sauerstoff auf Cäsiumoberflächen: Untersuchung der Oxidation mit UP- und Ne^* -Spek- troskopie

Die MD-Spektroskopie von Alkalimetalloberflächen beruht auf dem Übergang eines Elektrons aus der besetzten Zustandsdichte an der Oberfläche in den unbesetzten Zustand im metastabilen Atom, wobei das angeregte Elektron des metastabilen Atoms emittiert wird (Abbildung 22b). Die Wahrscheinlichkeit für diesen Augerprozeß ist proportional dem Überlappquadrat der Wellenfunktionen des besetzten Metallzustandes und der des Lochzustandes im metastabilen Atom. Dieser Überlapp ist besonders effektiv für Orbitale gleicher Symmetrie, woraus der hohe Ionisationsquerschnitt für s-Zustände in der He^* -Spektroskopie resultiert (Kapitel 3.1.1). Analog dazu sollte $^3\text{PNe}^*$, das einen p-Lochzustand besitzt, einen höheren Wirkungsquerschnitt für die Ionisation von Zuständen mit p-Symmetrie aufweisen als He^* . Dies ist in der Tat der Fall, wie der Vergleich eines $^3\text{PNe}^*$ -Spektrums mit einem $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum einer sauberen Cs-Monolage zeigt. In Abbildung 186a sind beide Spektren auf gleiche Valenzband-Emissionsintensität (Cs 6s) normiert. Deutlich ist zu erkennen, daß die Elektronenemission aus dem Cs $5p_{3/2}$ -Zustand im $^3\text{PNe}^*$ -Spektrum intensiver ist als im $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum, was auf den höheren Wirkungsquerschnitt von $^3\text{PNe}^*$ für p-Zustände zu-

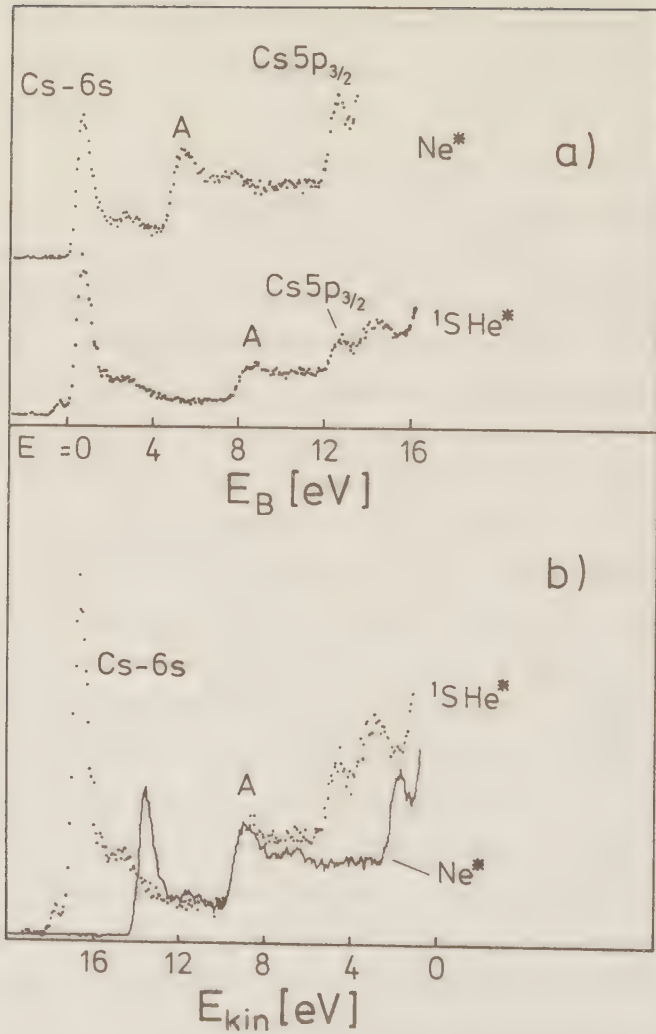


Abbildung 186. $^1\text{SHe}^*$ - bzw. $^3\text{PNe}^*$ -Spektren einer sauberen Cs-Multilage. In (a) sind die Spektren bezüglich der Valenzbandpeaks (Cs-6s), in (b) bezüglich des Augerpeaks (A) normiert. Der Unterschied in der Anregungsenergie ist in (a) berücksichtigt.

rückzuführen ist. Aus diesem Grund ist auch die auf einem O_3VV -Augerübergang beruhende Elektronenemission (A) im $^3PNe^*$ -Spektrum intensiver, da die Ionisation des $5p_{3/2}$ -Zustandes Voraussetzung für diesen Prozeß ist (Kapitel 4.1.1). Die Normierung beider Spektren bezüglich der Emissionspeaks A (Abbildung 186b) macht den hohen Ionisationsquerschnitt von He^* für Zustände mit s-Charakter deutlich. Dies zeigt die im $^1SHe^*$ -Spektrum intensivere Emission aus den Valenzzuständen des Cäsiums ($Cs\ 6s$). Trotzdem dominiert auch in den $^3PNe^*$ -Spektren die Valenzbandemission gegenüber der 5p-Emission. Dies ist aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Ausdehnung der $Cs\ 6s$ - bzw. 5p-Orbitale zu verstehen: um das (relativ) lokalisierte 5p-Orbital über den Penningprozeß zu ionisieren, muß das metastabile Atom kleinere Abstände erreichen, als dies für die Ionisation des räumlich ausgedehnteren 6s-Orbitals notwendig ist. Da die Übergangsrate für den AD-Prozeß mit der Verringerung des Abstandes exponentiell ansteigt, ist der Übergang aus dem ausgedehnten 6s-Orbital immer wahrscheinlicher als aus dem 5p-Orbital. Deshalb wird aus geometrischen Überlegungen klar, daß auch im $^3PNe^*$ -Spektrum die Emission aus den Valenzzuständen dominieren muß. Relativ zu He^* jedoch, ist der Wirkungsquerschnitt von $^3PNe^*$ für p-Zustände höher.

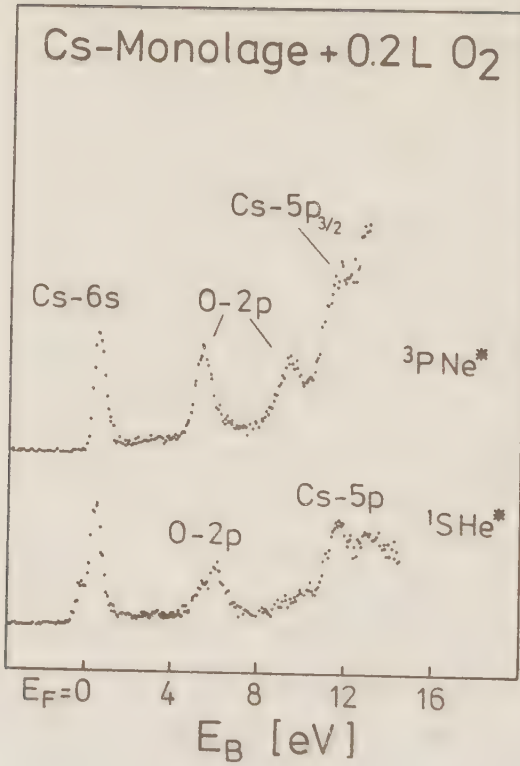


Abbildung 188. ¹SHe* - bzw. ³PNe* -Spektren einer Cs-Monolage mit 0.2 L O₂, adsorbiert bei 300 K. Der Unterschied in der Anregungsenergie ist berücksichtigt.

Dies zeigt auch ein Vergleich der $^3\text{PNe}^*$ - bzw. $^1\text{SHe}^*$ -Spektren einer mit Sauerstoff belegten Cs-Monolage (Abbildung 188): die Ionisation der 2p-Zustände des Sauerstoffs durch $^3\text{PNe}^*$ ist deutlich effektiver als durch $^1\text{SHe}^*$. Zudem tritt im $^3\text{PNe}^*$ -Spektrum ein ausgeprägtes Emissionsmaximum bei einer Bindungsenergie von etwa 9 eV auf, das im $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum nur sehr schwach zu erkennen ist. Aufgrund dieser hohen Sensitivität von $^3\text{PNe}^*$ für p-Zustände ist es sinnvoll, die Adsorption von Sauerstoff auf Cs-Schichten mit $^3\text{PNe}^*$ als Sonde zu untersuchen. Zudem enthalten $^1\text{SHe}^*$ -Spektren aufgrund des Konversionsprozesses (Kapitel 3.4) Beiträge von $^3\text{SHe}^*$ -induzierter Emission (vgl. Abbildungen 125 und 129).

In Kapitel 5.2 wurde bevorzugt die Reaktion von Cäsium mit Sauerstoff im Bereich kleiner Sauerstoffbelegungen und die Bildung der Cs-Suboxide diskutiert. Im folgenden Kapitel soll vor allem die Bildung der höheren Oxide des Cäsiums, untersucht mit $^3\text{PNe}^*$ und UPS, behandelt werden. Die höheren Oxide des Cäsiums wurden im Gegensatz zu den Suboxiden bislang nicht systematisch untersucht. So existieren in der Literatur keine Photoelektronenspektren der stöchiometrischen Verbindungen /134/, weshalb eine exakte Identifizierung der jeweils vorliegenden Spezies in Anbetracht der komplexen Reaktionen von Cäsium und Sauerstoff äußerst problematisch ist.

5.3.1. Adsorption von Sauerstoff auf einer Cs-Multilage

UPS-Untersuchungen der Oxidation dicker Cäsium-Filme lieferten Spektren mit scharfen Sauerstoffstrukturen, die keine Abhängigkeit vom Emissionswinkel zeigten /135/. Aus dem Fehlen von Desorption wurde auf eine streng lokale Wechselwirkung von Sauerstoff mit der Oberfläche geschlossen. Die Sauerstoffspezies ist relativ schwach in der Oxidschicht gebunden und behält daher eine Multiplettaufspaltung. In der Tat konnten bei der Oxidation von Cäsium-Filmen mit Schichtdicken größer als 100 Å durch einen Vergleich der Multiplettstrukturen der freien und adsorbierten Sauerstoffspezies die höheren Oxide des Cäsiums identifiziert werden /120,121/. Diese Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln zur Interpretation der UP- bzw. $^3\text{PNe}^*$ -Spektren herangezogen. Die Adsorption von Sauerstoff wurde bei 140 K durchgeführt.

5.3.1.1. Ergebnisse mit UPS und MDS

In den Abbildungen 192 und 194, sowie in den Tabellen 193 und 195, sind die Bindungsenergien der sauerstoffinduzierten Emissionsmaxima sämtlicher UP- bzw. $^3\text{PNe}^*$ -Spektren in Abhängigkeit von der jeweiligen Sauerstoff-

dosis zusammengestellt. Die systematische Sauerstoffzugabe führt zu charakteristischen Änderungen in den Elektronenenergieverteilungen. Insgesamt lassen sich die Abbildungen 192 und 194 grob in vier Bereiche untergliedern, die mit A, B, C und D gekennzeichnet sind. Diese Bereiche entsprechen, wie sich im folgenden zeigen wird, jeweils unterschiedlichen chemischen Zuständen der Cs-Schicht während der Reaktion mit Sauerstoff. In den Abbildungen 198 und 199 sind für die Bereiche A, B, C und D typische UP- bzw. $^3\text{PNe}^*$ -Spektren dargestellt.

Bereich A, zwischen von 0.1 bis 0.3 L O_2 -Dosis, wurde bereits in Kapitel 5.2.2 diskutiert. In diesem Stadium der Reaktion der Cs-Schicht mit Sauerstoff werden die Cs-Suboxide gebildet. Da der angebotene Sauerstoff quantitativ in den Cs-Film inkorporiert wird, treten in den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren analog zu den He^* -Spektren (Abbildung 142a,b,c) keine Sauerstoffmaxima auf (Abbildungen 199a bzw. 194). Die UP-Spektren enthalten den für die O^{2-} -Ionen in Cs_{11}O_3 charakteristischen Emissionspeak bei $E_B = 2.8 \text{ eV}$ (Abbildung 170).

Der Bereich von 0.4 L bis 0.8 L O_2 -Dosis ist in den Abbildungen 192 und 194 mit B bezeichnet. Ab 0.4 L ist Sauerstoff an der Oberfläche adsorbiert (Abbildung 142d). Die UP-Spektren zeigen ab dieser Dosis drei

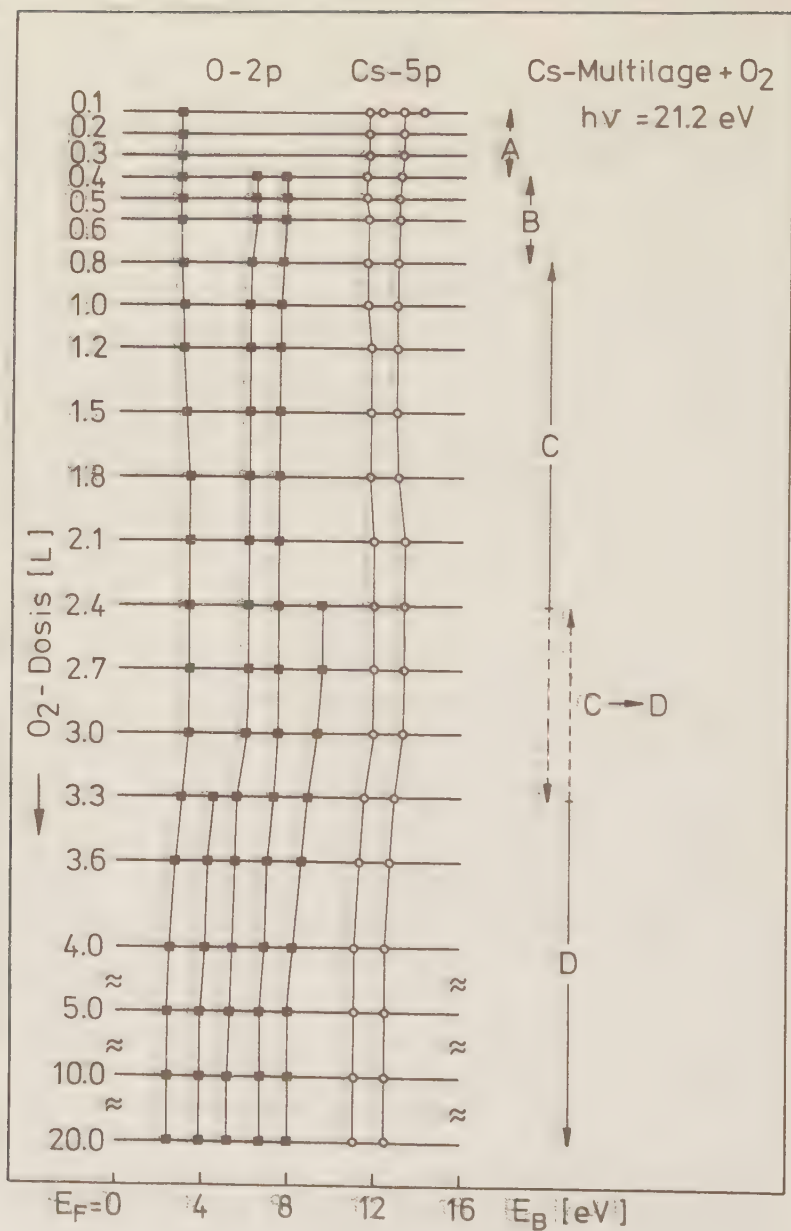


Abbildung 192. Bindungsenergien sämtlicher in den UP-Spektren auftretenden Emissionsmaxima in Abhängigkeit von der Sauerstoffdosis. Nach 0.1 L ist im Bereich der Cs-5p-Emission eine 4-Peak-Struktur ausgebildet.

O ₂ -Dosis (L)	Bindungsenergie (eV)						
	O-2p					Cs-5p	
0.1	2.8					11.5	13.1
0.2	2.8					11.5	13.1
0.3	2.8					11.5	13.1
0.4	2.8		6.3	7.7		11.4	13.0
0.5	2.8		6.3	7.7		11.4	12.9
0.6	2.8		6.3	7.7		11.5	13.0
0.8	2.9		6.1	7.6		11.5	12.9
1.0	3.0		6.1	7.5		11.5	12.9
1.2	3.0		6.1	7.5		11.7	12.9
1.5	3.1		6.1	7.5		11.7	12.9
1.8	3.3		6.1	7.5		11.7	13.0
2.1	3.3		6.1	7.5		11.9	13.3
2.4	3.3		6.1	7.5	9.5	11.9	13.3
2.7	3.3		6.1	7.5	9.5	11.9	13.3
3.0	3.3		6.0	7.5	9.3	11.9	13.3
3.3	3.0	4.5	5.6	7.3	8.9	11.5	12.9
3.6	2.7	4.2	5.5	7.0	8.6	11.3	12.7
4.0	2.5	4.1	5.4	6.9	8.2	11.1	12.5
5.0	2.4	3.9	5.3	6.7	8.0	11.1	12.5
10.0	2.4	3.9	5.2	6.7	8.0	11.1	12.5
20.0	2.4	3.9	5.2	6.7	8.0	11.1	12.5

Tabelle 193. Bindungsenergien der in den UP-Spektren einer Cs-Multilage bei unterschiedlichen Sauerstoffdosen auftretenden Emissionsmaxima.

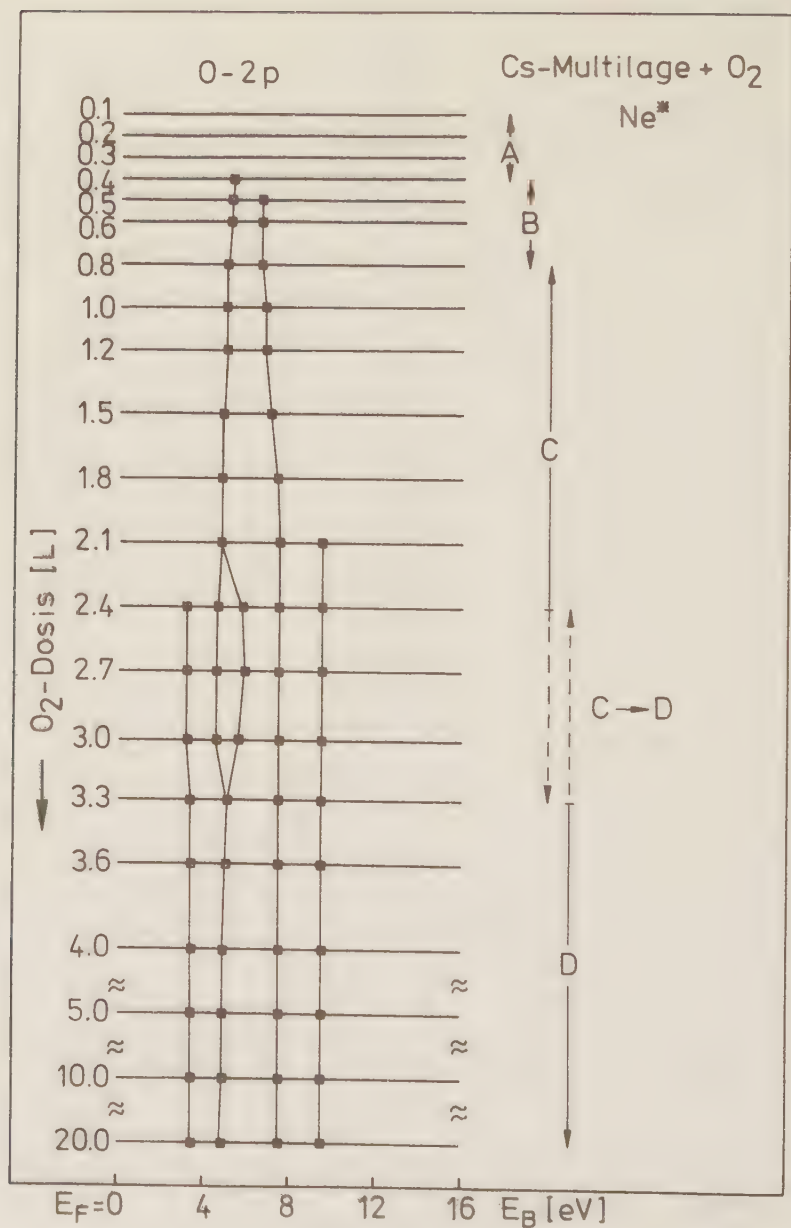


Abbildung 194. Bindungsenergien sämtlicher in den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren auftretenden sauerstoffinduzierten Emissionsmaxima in Abhängigkeit von der Sauerstoffdosis.

O ₂ -Dosis (L)	Bindungsenergie (eV)				
	O-2p				
0.1					
0.2					
0.3					
0.4		5.3			
0.5		5.2		6.6	
0.6		5.2		6.6	
0.8		5.0		6.6	
1.0		5.0		6.8	
1.2		5.0		6.8	
1.5		4.8		7.1	
1.8		4.8		7.4	
2.1		4.8		7.5	9.5
2.4	3.2	4.6	5.8	7.5	9.5
2.7	3.2	4.6	5.9	7.5	9.5
3.0	3.2	4.6	5.6	7.5	9.5
3.3	3.4	5.1		7.5	9.5
3.6	3.4	5.0		7.5	9.5
4.0	3.4	4.9		7.5	9.5
5.0	3.4	4.9		7.5	9.5
10.0	3.4	4.9		7.5	9.5
20.0	3.4	4.8		7.5	9.5

Tabelle 195. Bindungsenergien der sauerstoffinduzierten Emissionsmaxima in den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren einer Cs-Multilage für verschiedene Sauerstoffdosen.

sauerstoffinduzierte Emissionspeaks (Abbildung 201). Das Emissionsmaximum bei $E_B = 4.7$ eV (Abbildung 201a,b) ist als Oberflächenplasmonenverluststruktur zu identifizieren [120,121]. Sie zeigt die für Plasmonenverlustpeaks typische Abhängigkeit von der Valenzelektronenkonzentration [126] und verschiebt sich mit zunehmender Sauerstoffbelegung in Richtung des Hauptmaximums (Abbildungen 201c,d und 204a,b). In den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren (Abbildung 202) kann bei kleinen Belegungen die für Sauerstoff typische Emission im Bereich von 4 eV bis 8 eV Bindungsenergie von Elektronenemission überlagert sein, die auf den O_3VV -Augerübergang (A) zurückzuführen ist (vgl. Abbildung 186). Daher kann mit $^3\text{PNe}^*$ nicht eindeutig gezeigt werden, ab welcher Dosis Sauerstoff an der Oberfläche adsorbiert ist. Da jedoch die kinetische Energie der O_3VV -Augerelektronen unabhängig ist von der Anregungsenergie des Primärteilchens (sofern diese groß genug ist, um ein Loch im $5p_{3/2}$ -Zustand zu erzeugen), ist das durch den O_3VV -Augerprozeß erzeugte Emissionsmaximum in den He^* -Spektren relativ zu den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren bezüglich der Bindungsenergieskala verschoben (vgl. Abbildung 142). In den He^* -Spektren sind daher die Sauerstoffmaxima nicht überlagert mit dem O_3VV -Emissionsmaximum. Deshalb kann mit He^* gezeigt werden, daß ab 0.4 L O_2 -Dosis Sauerstoff an der Oberfläche adsorbiert ist (Abbildung 142d). Zudem zeigen die He^* -Spektren, daß nach dieser Dosis keine durch den

O_3VV -Augerprozeß erzeugte Elektronenemission mehr auftritt (Abbildungen 142d und 153). Deshalb ist das Emissionsmaximum bei $E_B = 5.3$ eV im $^3PNe^*$ -Spektrum auf die Penningionisation des 2p-Zustandes von Sauerstoff zurückzuführen (Abbildung 202b). Außerdem nimmt die Intensität des O_3VV -Augerpeaks mit der O_2 -Zugabe ab (Kapitel 5.2.3). Die Intensität des Emissionsmaximums bei $E_B = 5.3$ eV nimmt jedoch bei einer Erhöhung des Sauerstoffangebots von 0.3 L auf 0.4 L zu (Abbildung 202a,b). Dies zeigt ebenfalls, daß diese Struktur durch an der Oberfläche adsorbierten Sauerstoff induziert ist. Im Gegensatz zu UPS sind in den $^3PNe^*$ -Spektren ab 0.5 L O_2 -Dosis nur zwei Sauerstoffmaxima zwischen 5 eV und 7 eV Bindungsenergie zu erkennen (Abbildung 202). Daher kann, wie schon bei den Cs-Suboxiden, die Struktur bei $E_B = 2.8$ eV der UP-Spektren keiner Sauerstoffspezies zugeordnet werden, die an der Oberfläche adsorbiert ist. Die Halbwertsbreite dieses Emissionsmaximums nimmt von 0.6 eV für das Suboxid $Cs_{11}O_3$ (Abbildung 201a bzw. 170c) kontinuierlich zu und beträgt nach einer O_2 -Dosis von 0.8 L etwa 1.5 eV. Die hohe Valenzbandemission in den $^3PNe^*$ -Spektren zeigt den Metallcharakter der obersten Atomlage trotz der Adsorption von Sauerstoff.

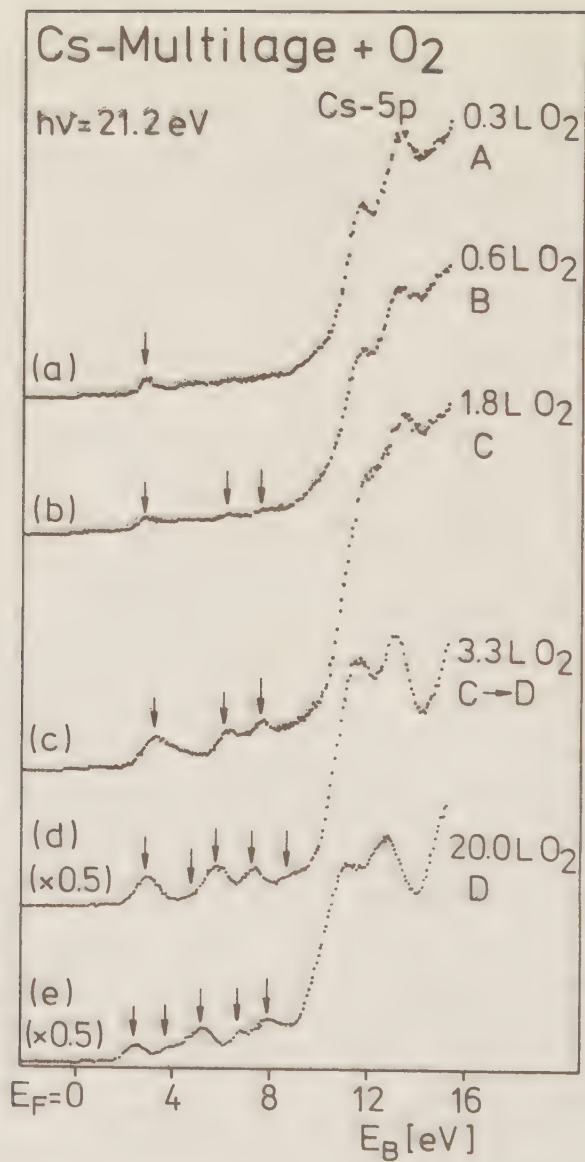


Abbildung 198. UP-Spektren einer Cs-Multilage mit unterschiedlichen Sauerstoffbelegungen bei 140 K. Die sauerstoffinduzierten Emissionsmaxima sind durch Pfeile gekennzeichnet.

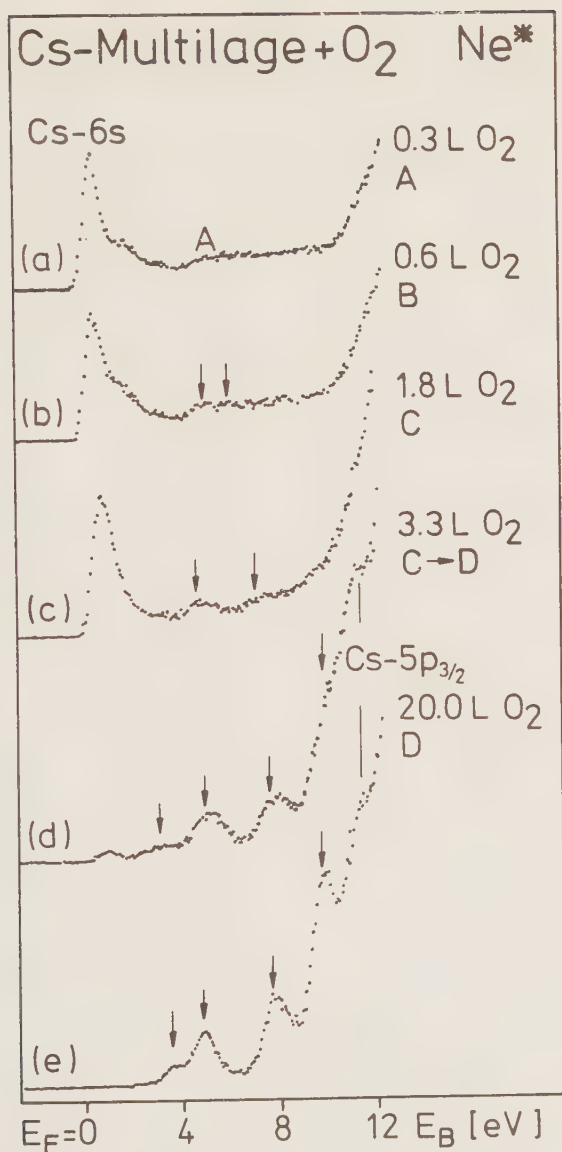


Abbildung 199. $^3\text{PNe}^*$ -Spektren einer Cs-Multilage mit unterschiedlichen Sauerstoffbelegungen bei 140 K. Die sauerstoffinduzierten Emissionsmaxima sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Im Bereich von etwa 1.0 L bis 2.1 L Sauerstoffdosis (Bereich C in Abbildung 192) steigt in den UP-Spektren die Intensität der sauerstoffinduzierten Emissionsmaxima im Vergleich zu Bereich B sehr stark an (Abbildung 204). Zudem ändert sich die Bindungsenergie des Sauerstoffmaximums bei etwa 3 eV (Abbildung 192). Diese Effekte zeigen, daß die chemische Zusammensetzung der von UPS untersuchten Atomlagen in diesem Bereich gegenüber Bereich B deutlich modifiziert ist. Im Gegensatz dazu weisen die durch die Abregung von $^3\text{PNe}^*$ -Atomen erzeugten Emissionsspektren der obersten Atomlage keine drastischen Änderungen im Bereich C (Abbildungen 194 und 205) auf. Zwar ist eine Änderung der Bindungsenergien der Sauerstoffmaxima zu erkennen (Abbildung 194), jedoch bleibt die Intensität der Emissionspeaks trotz Sauerstoffzugabe im wesentlichen konstant (Abbildung 205). Eine dem Sauerstoffmaximum der UP-Spektren bei $E_B = 3.3$ eV analoge Struktur tritt in den Penningspektren nicht auf. Vielmehr bleibt der 2-Peak-Charakter der Sauerstoffemission erhalten. Der Emissionspeak bei 3.3 eV in den UP-Spektren ist daher ebenfalls einer Sauerstoffspezies zuzuordnen, die unterhalb der Oberfläche lokalisiert ist. Die oberste Atomlage besitzt nach wie vor Metallcharakter, wie die unverändert hohe Intensität der Valenzbandemission zeigt.

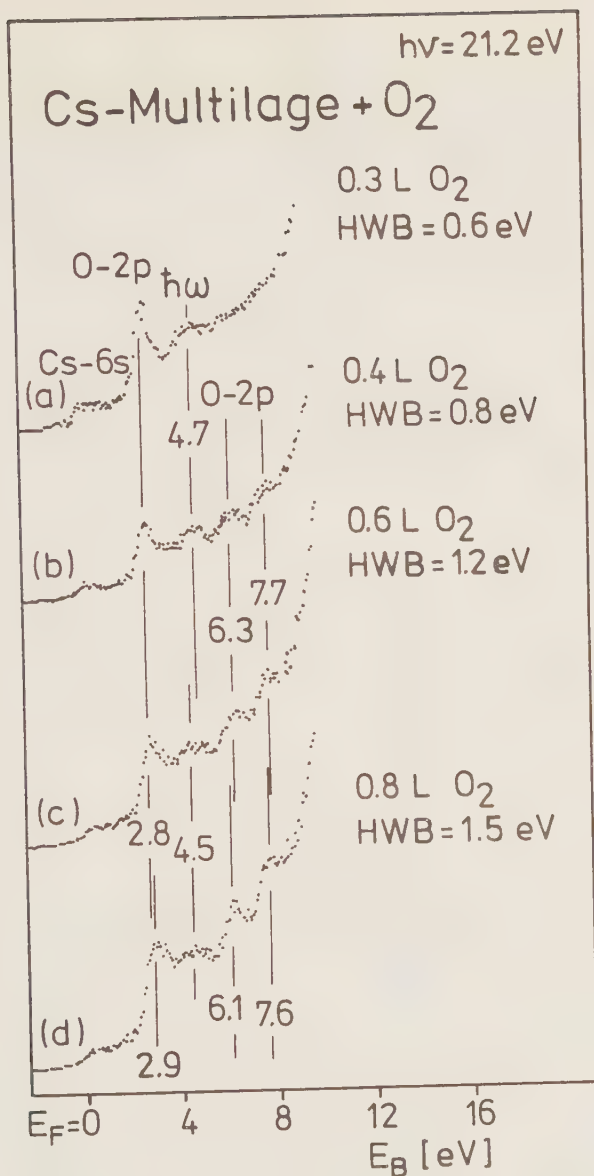


Abbildung 201. UP-Spektren einer Cs-Multilage mit 0.3 L O₂ (a), 0.4 L O₂ (b), 0.6 L O₂ (c) und 0.8 L O₂ (d), adsorbiert bei 140 K. HWHB bezeichnet die Halbwertsbreite des Sauerstoffmaximums bei $E_B = 2.8 \text{ eV}$ (bzw. 2.9 eV).

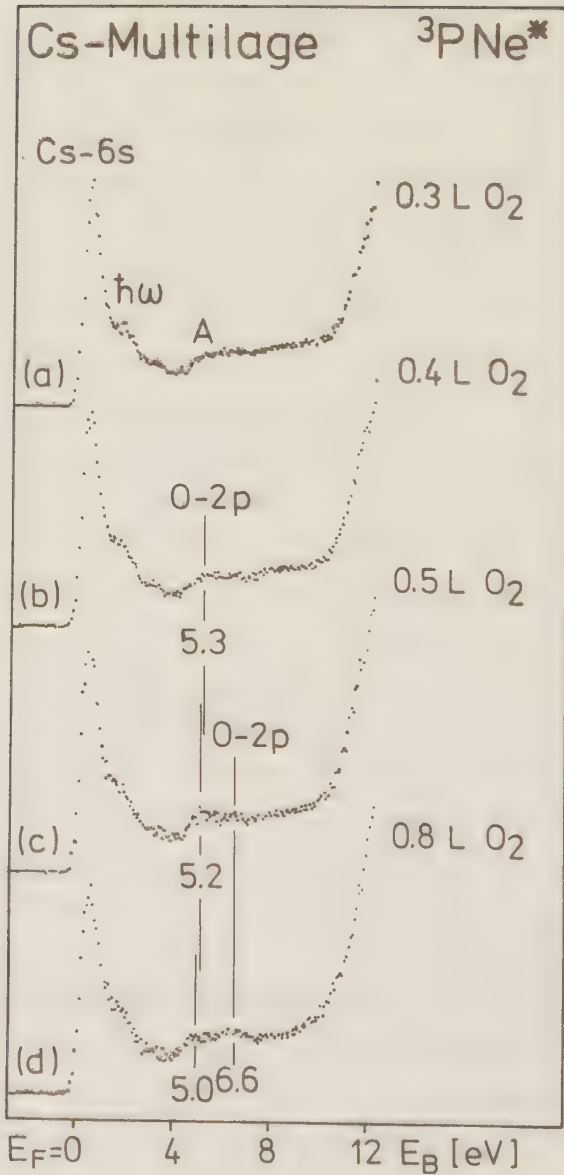


Abbildung 202. $^3\text{PNe}^*$ -Spektren einer Cs-Multilage mit 0.3 L O_2 (a), 0.4 L O_2 (b), 0.5 L O_2 (c) und 0.8 L O_2 (d), adsorbiert bei 140 K.

Ab einer Sauerstoffdosis von 3.3 L weisen die UP-Spektren fünf Sauerstoffstrukturen auf (Abbildung 206). Dieser Bereich ist in Abbildung 192 mit D bezeichnet. Der Übergang von Bereich C in Bereich D vollzieht sich zwischen 2.4 und 3.3 L O₂-Dosis (Abbildung 192). In diesem Übergangsbereich steigt zunächst die Intensität der drei sauerstoffinduzierten Emissionsmaxima stark an (Abbildung 206a; die UP-Spektren in Abbildung 206 sind im Vergleich zu denen in Abbildung 201 bzw. 204 um einen Faktor 3 verkleinert). Weitere Sauerstoffzugabe führt zu einer Änderung der relativen Intensitäten der drei Sauerstoffmaxima und zur Ausbildung neuer Strukturen (Abbildung 206b bis d). Beide Effekte zeigen die erneute Änderung der chemischen Zusammensetzung der obersten Atomlage. Im Bereich des Überganges von Zustand C in Zustand D vollziehen sich drastische Änderungen in den ³PNe*-Spektren (Abbildung 207). Zum einen nimmt die Intensität der Valenzbandemission ab, zum anderen zeigt das Auftreten zusätzlicher Sauerstoffmaxima, daß an der Oberfläche eine neue Sauerstoffspezies gebildet wird. Im Unterschied zu den UP-Spektren, die in diesem Bereich vier sauerstoffinduzierte Emissionspeaks aufweisen, enthalten die ³PNe*-Spektren fünf Sauerstoffmaxima (Abbildungen 192 und 194). Ab 3.3 L O₂-Dosis ist die Emission aus den Valenzzuständen des Cäsiums nur noch sehr schwach ausgeprägt (Abbildung 207). Im Bereich D besitzt die Ober-

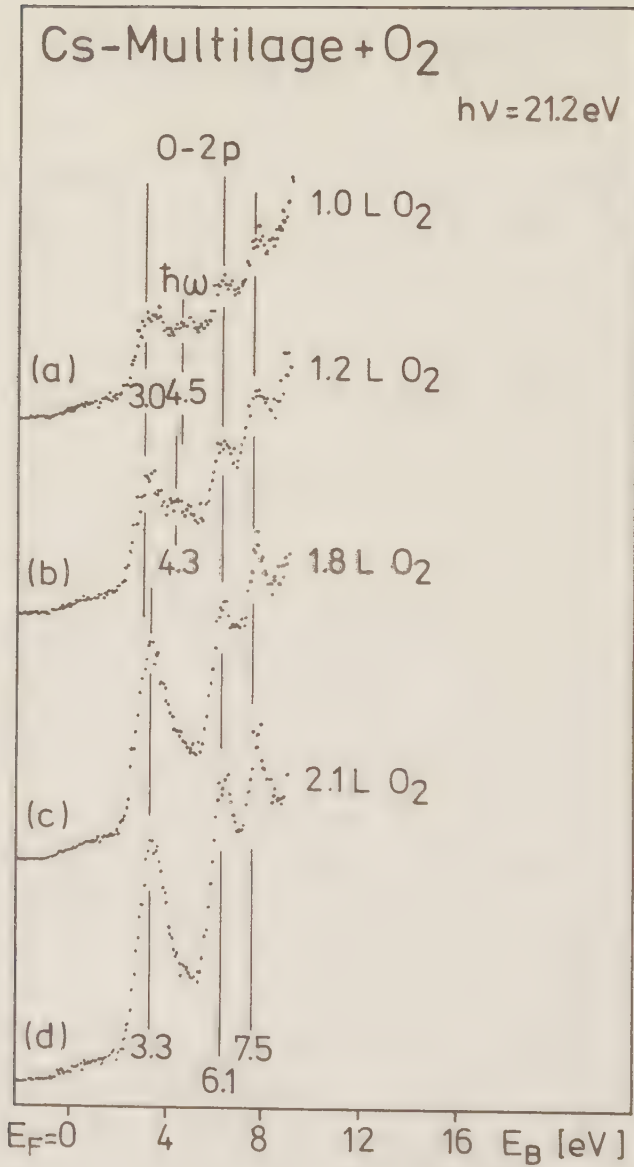


Abbildung 204. UP-Spektren einer Cs-Multilage mit 1.0 L O₂ (a), 1.2 L O₂ (b), 1.8 L O₂ (c) und 2.1 L O₂ (d), adsorbiert bei 140 K.

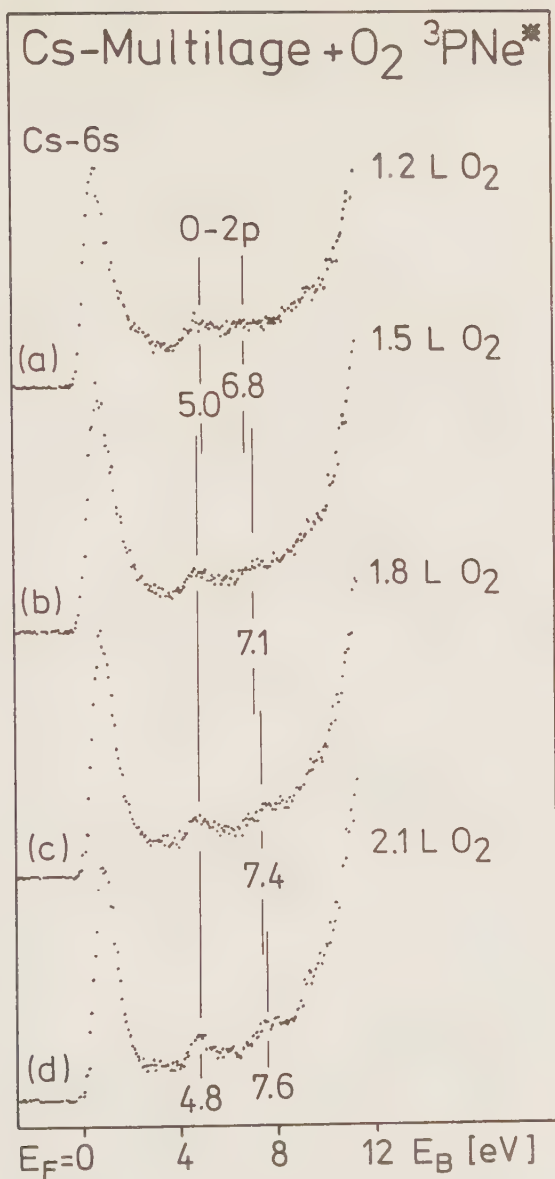


Abbildung 205. ³PNe*-Spektren einer Cs-Multilage mit 1.2 L O₂ (a), 1.5 L O₂ (b), 1.8 L O₂ (c) und 2.1 L O₂ (d), adsorbiert bei 140 K.

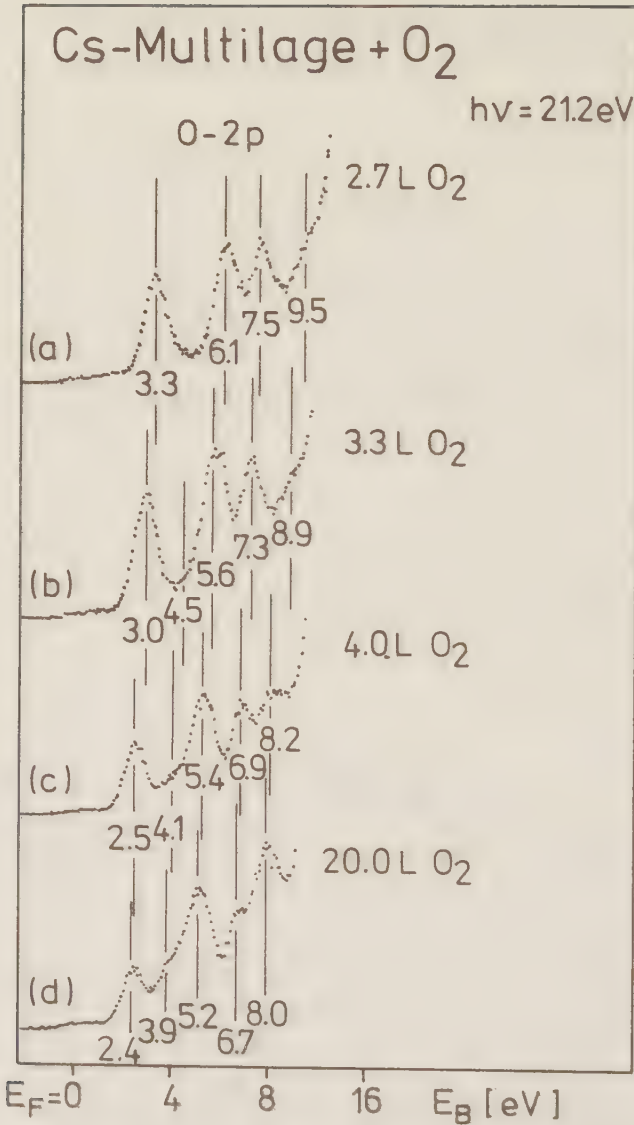


Abbildung 206. UP-Spektren einer Cs-Multilage mit 2.7 L O₂ (a), 3.3 L O₂ (b), 4.0 L O₂ (c) und 20.0 L O₂ (d), adsorbiert bei 140 K. Die Intensität der UP-Spektren ist relativ zu den Abbildungen 201 und 204 um den Faktor 3 reduziert.

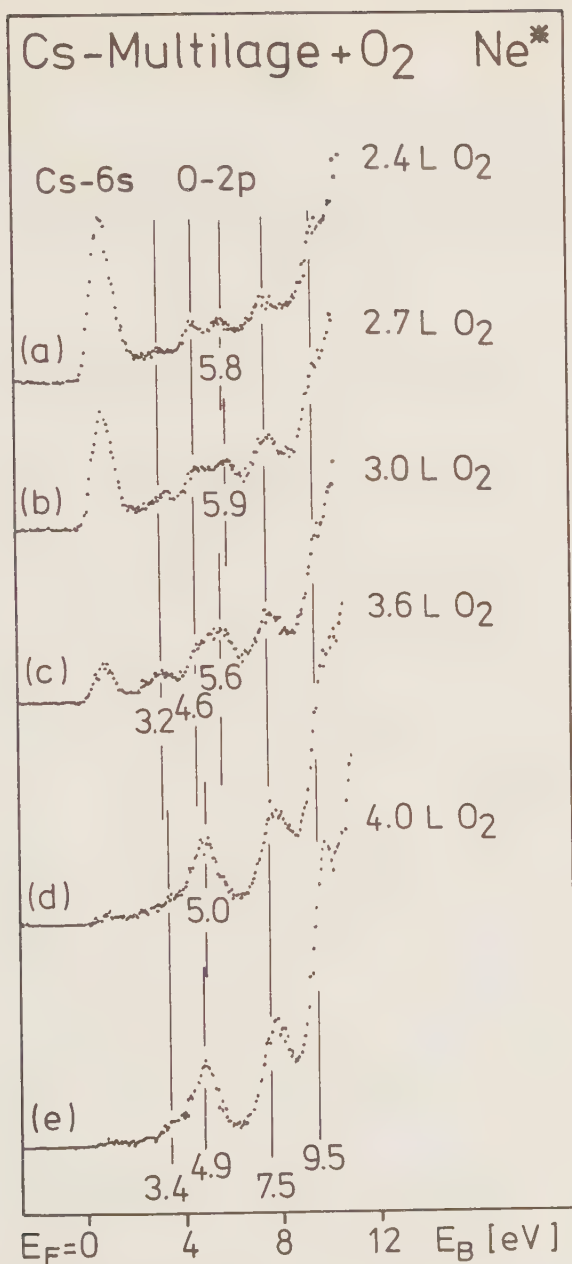


Abbildung 207. $^3\text{PNe}^*$ -Spektren einer Cs-Multilage mit 2.4 L O₂ (a), 2.7 L O₂ (b), 3.0 L O₂ (c), 3.6 L O₂ (d) und 4.0 L O₂ (e), adsorbiert bei 140 K.

fläche demnach im wesentlichen Isolatoreigenschaften. Die $^3\text{PNe}^*$ -Spektren zeigen in diesem Bereich vier sauerstoffinduzierte Emissionsmaxima (Abbildung 194).

5.3.1.2. Identifizierung der Sauerstoffspezies

In Tabelle 208 sind die Bindungsenergien für die verschiedenen Sauerstoffzustände aufgelistet, die von Su et al. bei der schrittweisen Oxidation von Cs-Filmen gefunden wurden /120,121/. Die Spezifikation der einzelnen Sauerstoffionen erfolgte durch einen Vergleich der experimentellen Daten mit theoretisch berechneten Werten für die Multiplettaufspaltung der freien Teilchen /136-138/.

Zustand	Bindungsenergie eV	Ion
A'	2.7	O^{2-}
B'	3.3, 6.4, 7.8	O_2^{2-}
C'	5.5, 8.3, 10.4	$\text{O}_2^{2-} + \text{O}_2^-$
D'	4.7, 5.8, 6.2, 8.5, 10.7	O_2^-

Tabelle 208. Bindungsenergien für die verschiedenen Sauerstoffzustände bei der Oxidation von Cäsium. Nach Su et al. /120,121/.

Bereich A der hier untersuchten Multilage (Abbildung 192) stimmt mit Zustand A' in Tabelle 208 überein. Im Bereich A besteht die oberste Atomlage aus metallischen Cs-Atomen. Unterhalb der Oberfläche sind O^{2-} -Ionen in $Cs_{11}O_3$ -Clustern gebunden (siehe Kapitel 5.2.3).

Sobald eine Schicht $Cs_{11}O_3$ ausgebildet ist, führt weitere Sauerstoffzugabe zur Adsorption von Sauerstoff an der Oberfläche, die jetzt aus Cs-Atomen der Cluster-schicht besteht (Bereich B in den Abbildungen 192 und 194). Dies ist anhand zweier zusätzlicher Emissionsmaxima in den $^3PNe^*$ -Spektren (Abbildung 202) und in den UP-Spektren (Abbildung 201) zu erkennen. Das Fehlen des für O^{2-} -Ionen typischen Emissionspeaks bei $E_B = 2.8$ eV in den $^3PNe^*$ -Spektren zeigt, daß nun zwei unterschiedliche Sauerstoffspezies vorliegen: zum einen O^{2-} -Ionen unterhalb der obersten Atomlage und zum anderen eine an der Oberfläche adsorbierte Spezies, die nicht als O^{2-} -Ion identifiziert werden kann, da das O^{2-} -Ion aufgrund seiner Elektronenkonfiguration bezüglich UPS nur einen einzigen Ionisationszustand besitzt. Sauerstoff adsorbiert an den meisten Metalloberflächen auch bei tiefen Temperaturen unter Dissoziation /122/. In den Photoemissionsspektren führt Sauerstoffadsorption an Übergangsmetalloberflächen zu charakteristischer Emission bei 5-6 eV Bindungsenergie /122/. In einer Chemisorptionsrechnung /139/ wird für die Sauerstoffadsorption

auf Cu-, Pd-, Ni- und Ag-Oberflächen eine Emission aus drei Zuständen vorausgesagt. Sie ist damit zu erklären, daß das Sauerstoffatom im Grundzustand eine Triplett-Spinkonfiguration besitzt, wodurch sich drei unterschiedliche Ionisationspotentiale für die vier p-Elektronen ergeben /140/. Bei der Adsorption bleibt der Triplettzustand erhalten, da ein Übergang in den Singulett-Zustand eine Anregungsenergie von 1.96 eV erfordern würde. Dies führt zu drei sauerstoffinduzierten Zuständen im Energiebereich zwischen 1 eV und 7 eV unter der Fermienergie. Drei sauerstoffinduzierte Emissionsmaxima wurden auch bei der Adsorption von Sauerstoff an einer Cu(110)-Oberfläche mit UPS gefunden (Abbildung 254). Andere UP-Messungen finden einen /141/, bzw. zwei /142/ sauerstoffinduzierte Emissionspeaks an der Cu(110)-Oberfläche. In den UP-Spektren der Abbildungen 201 und 204 tritt bei einer Bindungsenergie von etwa 1.3 eV im Bereich der Cs-Valenzbandemission relativ zum UP-Spektrum der sauberen Multilage zusätzliche Emission auf. Diese Emission ist in den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren (Abbildungen 202 und 205) mit der intensiven Valenzbandemission überlagert. Damit können die beiden Emissionsmaxima, die in den UP- bzw. MD-Spektren auftreten, chemisorbiertem atomarem Sauerstoff (O_{ad}) zugeordnet werden. Die Aufspaltung der 2p-Zustände von Sauerstoff bei der Adsorption kann aber auch auf eine unterschiedlich starke Ankopplung der $\text{O}(2p_z)$ - bzw.

$O(2p_{xy})$ -Zustände an das Cs-Valenzband zurückzuführen sein, wie dies ebenfalls bei der Sauerstoffadsorption an einer Kupferoberfläche beobachtet wurde /143/. Für die vorliegenden Spektren würde dies bedeuten, daß die Sauerstoffmaxima zwischen 4 eV und 8 eV Bindungsenergie den bindenden Molekülorbitalen π und σ , im MO-Schema der Cäsium-Sauerstoff Bindung zuzuordnen wären. Die zusätzliche Emission am Fermi-niveau, die in den UP-Spektren auftritt (Abbildungen 201 und 204), wäre dann Emission aus den antibindenden Molekülorbitalen σ^* und π^* zuzuordnen. In den $^3PNe^*$ -Spektren kann wegen des intensiven Valenzbandpeaks keine zusätzliche Emission nachgewiesen werden, die auf die Ionisation von σ^* bzw. π^* zurückgeführt werden könnte. Somit können auch nach dieser Interpretation die Sauerstoffmaxima der UP- bzw. MD-Spektren O_{ad} zugeordnet werden. Im Gegensatz dazu wird in den Arbeiten von Su et al. /120,121/ über die Adsorption von molekularem Sauerstoff (O_2^{2-}) im Anschluß an die Bildung von O^{2-} und die Einbettung dieses Ions unter die oberste Atomlage berichtet. Dies ist jedoch nur sehr schwer zu verstehen, da nicht einzusehen ist, warum Sauerstoff ausgerechnet an den elektropositivsten Metallen nicht dissoziieren sollte, wohingegen an den meisten Metallen atomare Adsorption erfolgt. Zwar hat durch die Bildung von $Cs_{11}O_3$ die Valenzelektronenkonzentration der Oberfläche abgenommen (Abbildung 168), sodaß die oberste Cs-Lage

nicht mehr völlig identisch ist mit der des reinen Alkalimetalls. Jedoch zeigen die MD-Spektren der Cs_{11}O_3 -Oberfläche, daß der Unterschied zur obersten Atomlage metallischen Cäsiums nur sehr gering ist (Abbildung 202a): Die Valenzelektronenkonzentration ist noch groß genug für den Ablauf des O_3VV -Augerüberganges sowie das Auftreten von Plasmonenenergieverlusten. Zudem sollte der elektropositive Charakter der obersten Atomlage durch die Austrittsarbeitserniedrigung gegenüber rein metallischem Cäsium (Abbildung 242b) zugenommen haben /144/. Diese Argumente sprechen für die Reaktion von Sauerstoff mit der Cs_{11}O_3 -Oberfläche unter Dissoziation, wobei Sauerstoff an der Oberfläche chemisorbiert wird, da die mit weiterer Einbettung von Sauerstoff unter die oberste Atomlage verbundene Zerstörung von Cs_{11}O_3 -Clustern ein aktivierter Prozeß ist (Kapitel 5.2.3). Die Zerstörung der Cluster läßt sich anhand der Zunahme der Halbwertsbreite des Sauerstoffmaximums bei $E_B = 2.8$ eV mit der Sauerstoffdosis in den UP-Spektren verfolgen (Abbildung 201). Nach 0.8 L O_2 -Zugabe ist etwa der für O^{2-} in Cs_2O typische Wert von 1.5 eV für die Halbwertsbreite des Emissionspeaks bei 2.8 eV erreicht /58/. Die im Vergleich zu den Suboxiden größere Halbwertsbreite wird zurückgeführt auf die Wechselwirkung zwischen den benachbarten O^{2-} -Ionen im Cs_2O -Gitter /58/. Das Suboxid Cs_3O , das im Cs/O-Phasendiagramm Cs_2O vorgelagert ist, besitzt ebenfalls

O_2^{2-} -Ionen innerhalb von Cs-Oktaedern /109/. Da die Konzentration an Cs_6O -Oktaedern in Cs_3O geringer ist als in Cs_2O , sollte die Halbwertsbreite des Sauerstoffmaximums bei 2.8 eV ebenfalls geringer sein als in Cs_2O , sofern die Wechselwirkung zwischen den O_2^{2-} -Ionen für die Verbreiterung des Emissionsmaximums wirklich verantwortlich ist. Die kontinuierliche Verbreiterung während der O_2 -Zugabe würde dann zeigen, daß die Bildung von Cs_2O über Cs_3O verläuft. Dies ist aufgrund des Phasendiagramms zu erwarten (vgl. Tabelle 118). Im Bereich B (Abbildungen 192 und 194) besteht demnach die Oberfläche aus metallischen Cs-Atomen und Inseln (Kapitel 5.2.3) chemisorbierten Sauerstoffs. Unterhalb der Oberfläche wird Cs_3O bzw. Cs_2O gebildet.

Die Bindungsenergien von 3.3, 6.1 und 7.5 eV der sauerstoffinduzierten Emissionsmaxima in den UP-Spektren im Bereich C (Abbildungen 192 und 204) stimmen gut mit den von Su et al. gefundenen überein (Tabelle 208, Zustand B') und können anhand des Vergleichs mit theoretischen Werten dem Peroxidion O_2^{2-} zugeordnet werden /120,121/. In den UP-Spektren steigt die Intensität aller drei für O_2^{2-} typischen Emissionspeaks mit der O_2 -Dosis kontinuierlich an, wohingegen das für Cs_2O typische Sauerstoffmaximum bei $E_B = 2.8$ eV verschwindet (Abbildung 204). Dies zeigt, daß die Oxidation der Cs-Schicht weiterhin entlang des Cs/O-Phasendiagrammes verläuft: Cs_2O

reagiert zu Cs_2O_2 (vgl. Tabelle 118). Den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren ist zu entnehmen, daß das Peroxidion, wie schon O_2^{2-} , ebenfalls nicht an der Oberfläche auftritt, sondern unterhalb der obersten Atomlage eingebettet ist. Andernfalls müßte in den MD-Spektren der Abbildung 205 ebenfalls ein Emissionsmaximum bei etwa 3.3 eV zu erkennen sein. Die beiden Sauerstoffmaxima in den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren zwischen 4 und 8 eV Bindungsenergie sind, wie schon im Bereich B der Sauerstoffadsorption, chemisorbiertem atomaren Sauerstoff zuzuordnen. In den UP-Spektren sind diese Maxima überlagert mit den durch O_2^{2-} induzierten Emissionspeaks. Im Bereich C (Abbildungen 192 und 194) besteht die oberste Atomlage also wie im Bereich B aus metallischen Cs-Atomen und Inseln chemisorbierten Sauerstoffs. Unterhalb der obersten Atomlage wird Peroxid (Cs_2O_2) gebildet. Anhand der UPS- und MDS-Daten ist nicht abzugrenzen, bei welcher Dosis Bereich B endet bzw. Bereich C beginnt. Es ist nicht auszuschließen, daß bereits im Bereich B Peroxid gebildet wird. Die Verbreiterung des Emissionsmaximums bei $E_B = 2.8$ eV könnte auch auf die Überlagerung mit dem für Peroxid typischen Peak bei $E_B = 3.3$ eV zurückzuführen sein. Die Emissionsmaxima im Bereich von 6 eV bis 8 eV Bindungsenergie wären dann nicht O_{ad} sondern ebenfalls O_2^{2-} zuzuordnen. Die Untersuchung der Oxidation von Cäsium mit der Mikrowaage führte zu dem Ergebnis, daß Cs_2O bei der direkten Oxidation von Cäsium nicht

gebildet wird /145/, sondern Cs_2O_2 . Das würde aber bedeuten, daß während der Oxidation im Cs/O-Phasendiagramm eine Komponente "übersprungen" werden würde. Dies ist kaum einzusehen, zumal Cs_{11}O_3 bereits O^{2-} -Ionen in Cs-Oktaedern enthält. Die nur geringe Intensitätsänderung des Sauerstoffmaximums bei 2.8 eV im Bereich B (Abbildung 201) deutet aber darauf hin, daß die Konzentration an O^{2-} -Ionen, die Cs_3O bzw. Cs_2O zugehörig sind, nur sehr gering ist. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Su et al. /120/, die fanden, daß die Bildung von Cs_2O_2 einsetzt, lange bevor die Schicht mit O^{2-} -Ionen gesättigt ist. Möglicherweise reichte die Genauigkeit der Messungen in Referenz /145/ nicht aus, um O^{2-} -Ionen in geringer Konzentration nachzuweisen. Dafür spricht auch die Tatsache, daß in dieser Arbeit keine Suboxidbildung nachgewiesen werden konnte. Die Bildung der Suboxide im Anfangsstadium der Oxidation konnte in Kapitel 5.2.3 jedoch eindeutig gezeigt werden.

Problematisch ist die Identifizierung der Cäsiumoxide, die im Bereich D entstehen. Wie Tabelle 208 zeigt, besitzen, wie Cs_2O_2 , sowohl das Sesquioxid (Cs_2O_3 ; Tabelle 208, C'), wie auch das Hyperoxid (CsO_2 ; Tabelle 208, D') Ionisationszustände, die in den UP-Spektren Sauerstoffmaxima bei ca. 6 eV erwarten lassen. Die exakte Zuordnung der Emissionspeaks ist daher erschwert. Im

Übergangsbereich von von C nach D (2.4 L bis 3.3 L, Abbildung 192) bestehen die mit UPS untersuchten Atomlagen im wesentlichen noch aus Cs_2O_2 , da die beiden neu hinzukommenden Emissionsmaxima nur geringe Intensität besitzen und in den UP-Spektren nur als Schultern zu erkennen sind (Abbildung 206a,b). Der 3-Peak Charakter der O_2^{2-} -Emission bleibt im wesentlichen erhalten. Mit der Erhöhung des Sauerstoffangebots ist ab einer O_2 -Dosis von 3.3 L eine Verschiebung aller in den UP-Spektren auftretenden Strukturen zu kleineren Bindungsenergien hin verbunden (siehe Kapitel 5.3.1.4). Ein ähnliches Verhalten wurde bereits von Feuerbacher beobachtet /124/. Cs_2O_3 bzw. CsO_2 weisen keine Emissionsmaxima bei Bindungsenergien von 3.3 eV bzw 7.5 eV auf (Tabelle 208, B'). Diese sind für Cs_2O_2 charakteristisch. Die relative Abnahme dieser beiden Sauerstoffpeaks im Bereich D der Oxidation zeigt, daß weitere Sauerstoffzugabe zu einer Abnahme der Konzentration an O_2^{2-} -Ionen führt (Abbildung 206). Die Reaktion von Cs_2O_2 mit Sauerstoff erfolgt unter den gegebenen Bedingungen jedoch nicht quantitativ, da nach 20 L O_2 -Zugabe diese beiden Emissionsmaxima (bei mittlerweile $E_B = 2.4$ eV bzw. 6.7 eV) immer noch in den UP-Spektren auftreten (Abbildung 206d). Dieser Zustand entspricht aber unter den gegebenen Bedingungen dem Sättigungszustand. Dies ist daran zu erkennen, daß eine Erhöhung des Sauerstoffangebots von 10 L auf 20 L zu keinen

Veränderungen in den UP-Spektren führt. Zur Interpretation der Daten ist es günstiger, zunächst das Spektrum für die oxidierte Cs-Multischicht zu betrachten (Abbildung 206d). Die Strukturen bei 2.4 eV bzw. 6.7 eV konnten bereits dem Peroxidion zugeordnet werden. Der dritte, für das Peroxidion charakteristische Emissionspeak, der im Bereich B bei 6.1 eV auftritt, liegt, entsprechend der Verschiebung der Emissionsmaxima um 0.7 eV bis 1.0 eV im 20 L-Spektrum bei 5.2 eV. Da dieser Peak jedoch im Gegensatz zu den Maxima bei 2.4 eV und 6.7 eV im Verlauf der Oxidation nicht an Intensität verliert, muß zusätzlich Emission bei 5.2 eV auftreten, die einer neuen Sauerstoffspezies zuzuschreiben ist. Die Intensität der beiden Sauerstoffmaxima, die im 20 L-Spektrum (Abbildung 206d) bei 3.9 eV und 8.0 eV auftreten nimmt ebenfalls im Bereich D der Oxidation zu. Damit sind der neuen Sauerstoffspezies die Emissionsmaxima bei 3.9 eV, 5.2 eV und 8.0 eV zuzuordnen. Diese drei Emissionsmaxima werden bei 4.5 eV, 5.6 eV und 8.9 eV nach 3.3 L O₂-Dosis zum erstenmal beobachtet (Abbildung 206b) und schieben dann im Verlauf der Oxidation zu kleineren Bindungsenergien. Sie sind entsprechend Tabelle 208 (D') dem Hyperoxidion O₂⁻ zuzuordnen. Das von Su et al. beobachtete Emissionsmaximum bei E_B = 6.2 eV (Tabelle 208, D') besitzt auch in den UP-Spektren in Referenz /120/ und /121/ nur sehr geringe Intensität und ist als Schulter des Peaks bei

$E_B = 5.8 \text{ eV}$ (Tabelle 208, D') zu erkennen. Es ist anzunehmen, daß diese schwache Emission in den vorliegenden Spektren im Emissionsmaximum zwischen 5 und 6 eV Bindungsenergie ebenfalls enthalten ist. Ein Sauerstoffmaximum, das dem für Hyperoxid ebenfalls charakteristischen Peak bei $E_B = 10.7 \text{ eV}$ (Tabelle 208, D') entspricht, wird in den vorliegenden UP-Spektren ebenfalls nicht direkt beobachtet, ist aber wahrscheinlich in der intensiven Emission aus den 5p-Zuständen des Cäsiums mit enthalten (siehe Abbildung 198d). Die Tatsache, daß sich das Maximum des $5p_{3/2}$ -Peaks zwischen 3.3 L und 20.0 L nur um 0.4 eV (Abbildung 192), der Einsatz der 5p-Emission sich aber um etwa 1 eV zu kleineren Bindungsenergien hin verschiebt, zeigt, daß der (bezogen auf E_B) niedrigenergetische Anteil der 5p-Emission (bei ca. 10 eV) mit sauerstoffinduzierter Emission überlagert ist. Auch in den UP-Spektren in /120,121/ ist die Sauerstoffemission bei dieser Bindungsenergie nur sehr schwer zu erkennen. Die Intensität der dem Hyperoxidion O_2^- zugeordneten Emission bei Bindungsenergien von 4.5 eV bis 3.9 eV, 5.6 eV bis 5.2 eV und 8.9 eV bis 8.0 eV (Abbildung 206b bis d) nimmt relativ zur Intensität der für Peroxid typischen Emissionsmaxima zu. Damit läßt sich bezüglich der Reaktion der Cs-Schicht mit Sauerstoff im Bereich D (Abbildung 192) folgende Aussage machen: Ab einer O_2 -Dosis von 2.4 L reagiert in den mit UPS untersuchten Atomlagen O_2^{2-} zu O_2^- . Damit folgt die

Oxidation der Cs-Schicht im wesentlichen weiterhin dem Cs/O-Phasendiagramm. Unter den gegebenen Bedingungen findet jedoch keine quantitative Reaktion von Cs_2O_2 mit weiterem Sauerstoff statt. Der Sättigungszustand der Oxidation entspricht einem nichtstöchiometrischen Zustand, bei dem sowohl O_2^{2-} - wie auch O_2^- -Ionen vorliegen. Diese Sauerstoffspezies sind in Cs_2O_2 , Cs_2O_3 und CsO_2 enthalten (vgl. Tabelle 118). Ab 2.4 L, der Dosis also, ab der unterhalb der Oberfläche O_2^{2-} zu O_2^- reagiert, nimmt die Valenzbandemission in den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren bei weiterer Sauerstoffzugabe rapide ab (Abbildung 207). Daran ist zu erkennen, daß nun auch die metallischen Cs-Atome der obersten Atomlage mit Sauerstoff reagieren. Zusätzliche Strukturen in den MD-Spektren ab einer O_2 -Dosis von etwa 2.4 L (Abbildung 194) zeigen, daß an der Oberfläche eine neue Sauerstoffspezies gebildet wird. Charakteristisch für den Übergangsbereich von C nach D ist eine 5-Peak-Struktur in den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren (Abbildung 198 und 207). Wie ein Vergleich mit Tabelle 208 zeigt, können die Sauerstoffmaxima des MD-Spektrums nach 2.7 L (Abbildung 207b) bei Bindungsenergien von 3.2 eV, 5.9 eV und 7.5 eV dem O_2^{2-} -Ion zugeordnet werden. Peroxid tritt also etwa ab der Dosis auch an der Oberfläche auf, ab der es in den darunterliegenden Schichten bereits weiterreagiert, diese also mit Peroxid gesättigt sind. Der Emissionspeak bei $E_B = 4.6$ eV ist möglicherweise wie schon bei kleineren O_2 -Belegun-

gen (Abbildung 194) chemisorbiertem atomarem Sauerstoff zuzuordnen, der immer noch an der Oberfläche vorliegt. Das zweite für O_{ad} charakteristische und bei kleineren O_2 -Dosen beobachtete Emissionsmaximum (Abbildung 194) wäre dann überlagert mit der 7.5 eV Emission von O_2^- . Das Sauerstoffmaximum bei $E_B = 9.5$ eV schließlich ist einer höheren Oxidphase der Oberfläche zuzuordnen, die schon teilweise ausgebildet ist. Abbildung 207e zeigt, daß dieses Maximum erst ab 4.0 L O_2 -Dosis voll ausgeprägt ist. Für diese Oxidphase typische Emission tritt auch bei $E_B = 4.9$ eV auf (Abbildung 207e), sodaß das Emissionsmaximum bei $E_B = 4.6$ eV in Abbildung 207b auch auf diese Oxidphase und nicht allein auf O_{ad} zurückzuführen ist. Die Emissionscharakteristik der obersten Atomlage ändert sich erneut nach Zugabe von 3.3 L Sauerstoff (Abbildung 194): die $^3PNe^*$ -Spektren weisen nun vier Sauerstoffmaxima auf. Diese 4-Peak-Struktur bleibt auch bei weiterer O_2 -Zugabe erhalten (Abbildung 207d,e und 221a). Nach 4.0 L Sauerstoffzugabe ist die Emission aus den Cs-Valenzzuständen nur noch ganz schwach ausgeprägt (Abbildung 207e). Die Lage der Sauerstoffmaxima bezüglich der Bindungsenergieskala und deren relative Intensitäten unterscheiden sich kaum vom Sättigungszustand der Oberfläche nach 20 L O_2 -Dosis (Abbildung 221a), bei dem die Oberfläche Isolatoreigenschaften besitzt. Dies zeigt, daß bereits nach etwa 4.0 L der Sättigungszustand im wesentlichen erreicht ist.

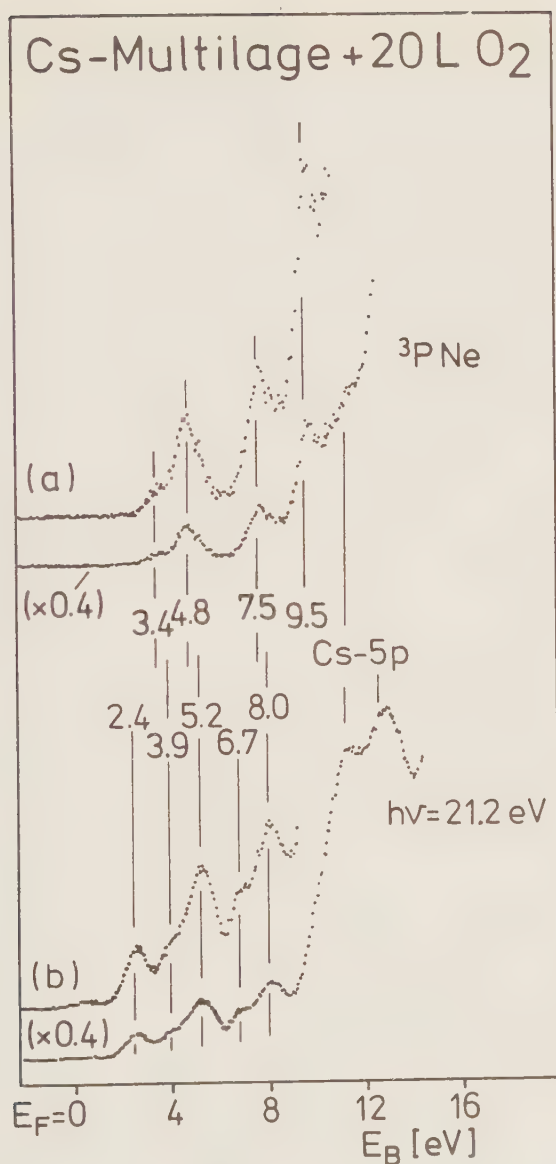


Abbildung 221. $^3\text{PNe}^*$ - bzw. UP-Spektrum einer oxidierten Cs-Multilage nach 20 L O₂-Dosis. Der Unterschied in der Anregungsenergie ist berücksichtigt.

Aus einem Vergleich des UP-Spektrums mit dem $^3\text{PNe}^*$ -Spektrum wird deutlich, daß sich die chemische Zusammensetzung der Oberfläche und der darunterliegenden Atomlagen auch im mit Sauerstoff gesättigten Zustand der Cs-Schicht stark unterscheiden (Abbildung 221). Im UP-Spektrum (Abbildung 221b) sind die drei Emissionsmaxima bei $E_B = 3.4$ eV, 4.8 eV und 7.5 eV des $^3\text{PNe}^*$ -Spektrums ebenfalls enthalten, jedoch um ca. 0.5 eV zu größeren Bindungsenergien hin verschoben (3.9 eV, 5.2 eV und 8.0 eV). Auch die relativen Intensitäten stimmen sehr gut überein. Diese Peakstruktur konnte bereits dem Hyperoxidion O_2^- zugeordnet werden. Zusätzlich tritt in den MD-Spektren ein Sauerstoffmaximum bei $E_B = 9.5$ eV auf. Ein Vergleich mit Tabelle 308 (D') zeigt, daß die von Su et al. /120,121/ gefundenen Bindungsenergien für die Ionisationszustände von O_2^- um ca. 1 eV größer sind als im $^3\text{PNe}^*$ -Spektrum (Abbildung 221a). Damit läßt sich der Emissionspeak im $^3\text{PNe}^*$ -Spektrum bei 9.5 eV ebenfalls O_2^- zuordnen. Das entsprechende Sauerstoffmaximum in Tabelle 208 (D') liegt bei $E_B = 10.7$ eV. Die Asymmetrie des Sauerstoffmaximums bei $E_B = 4.8$ eV deutet darauf hin, daß bei etwa 5.2 eV im $^3\text{PNe}^*$ -Spektrum ebenfalls sauerstoffinduzierte Emission auftritt. Diese würde der Schulter bei $E_B = 6.2$ eV in /120,121/ entsprechen (Tabelle 208, D'). Damit ist eindeutig gezeigt, daß an der oxidierten Oberfläche Sauerstoff molekular als O_2^- -Ion vorliegt. Im UP-Spektrum ist di-

rekt kein Beitrag nachweisbar, der dem Sauerstoffmaximum bei $E_B = 9.5 \text{ eV}$ in den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren entspricht, da in diesem Energiebereich die sauerstoffinduzierte Emission mit der intensiven Emission aus den 5p-Niveaus von Cäsium überlagert ist (Abbildung 221b). In den MD-Spektren tritt eine vergleichbar intensive 5p-Emission nicht auf, sodaß das Sauerstoffmaximum bei $E_B = 9.5 \text{ eV}$ deutlich ausgeprägt ist (Abbildung 221a). Der relativ schwache Beitrag der 5p-Emission in den MD-Spektren zeigt, daß die oberste Atomlage der oxidierten Cs-Schicht im wesentlichen aus Sauerstoff besteht. Die intensive 5p-Emission in den UP-Spektren stammt daher in erster Linie von Cs-Atomen, die in tieferen Lagen lokalisiert sind. Weiterhin sind im UP-Spektrum der oxidierten Cs-Schicht zwei Emissionspeaks bei Bindungsenergien von 2.4 eV bzw. 6.7 eV zu beobachten (Abbildung 221b), die bereits dem Peroxidion O_2^{2-} zugeordnet wurden. In den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren treten diese beiden Sauerstoffmaxima nicht auf. Daraus ist zu schließen, daß die oxidierte Oberfläche kein Peroxid mehr enthält. Zusammenfassend läßt sich also aussagen: Im Übergangsbereich von C nach D (Abbildung 194) reagieren die metallischen Cs-Atome der Oberfläche mit Sauerstoff unter Bildung des Peroxids Cs_2O_2 . Im Bereich D (Abbildung 194) wird an der Oberfläche quantitativ Hyperoxid CsO_2 gebildet. Unterhalb der Oberfläche beginnt im Übergangsbereich von C nach D (Abbildung 192) die Reak-

tion von O_2^{2-} zu O_2^- ; im Bereich D (Abbildung 192) führt die Sättigung der Cs-Schicht mit Sauerstoff unterhalb der obersten Atomlage zur Bildung einer nichtstöchiometrischen Verbindung, die aus Cs_2O_2 , Cs_2O_3 und CsO_2 besteht.

In diesem Zusammenhang ist es interessant, die Änderung der Bindungsenergie des für O_2^{2-} typischen Sauerstoffmaximums bei $E_B = 3.3$ eV in den UP-Spektren (Abbildung 192) bzw. $E_B = 3.2$ eV in den $^3PNe^*$ (Abbildung 194) ab einer Sauerstoffdosis von 2.4 L zu verfolgen, da dadurch nochmals deutlich wird, wie unterschiedlich die oberste Atomlage im Vergleich zu den darunterliegenden Schichten mit Sauerstoff reagiert und wie komplex die Reaktion von Cs mit Sauerstoff ist. In den UP-Spektren schiebt dieses Sauerstoffmaximum ab 3.3 L zu kleineren Bindungsenergien (Abbildung 192), in den $^3PNe^*$ -Spektren zu größeren (Abbildung 194). Diese Änderung der Bindungsenergie im UP-Spektrum ist für sämtliche auftretenden Emissionsmaxima gleich, das Emissionsmaximum bei kleinster Bindungsenergie ist daher auch im Falle der oxidierten Cs-Schicht Cs_2O_2 zuzuordnen. Im $^3PNe^*$ -Spektrum jedoch beruht die Änderung der Bindungsenergie auf der Umsetzung von Peroxid zu Hyperoxid. Das Sauerstoffmaximum ist also ab einer Dosis von 3.3 L einer ganz anderen Verbindung zuzuordnen. Dies ist eindeutig zu erkennen anhand der Abnahme der Intensität dieses Emis-

sionspeaks . aufgrund des Verbrauches von Cs_2O_2 an der Oberfläche (vgl. Abbildungen 207c und d) und der anschließenden Zunahme aufgrund der Bildung von CsO_2 (vgl. Abbildungen 207d und e bzw. 221a). Die entsprechende Struktur im UP-Spektrum tritt nach einer O_2 -Dosis von 3.3 L bei $E_B = 4.5$ eV auf (Abbildung 192).

Aufgrund solcher Effekte ist es problematisch, definitive Aussagen über die unterschiedliche Lage der Emissionsmaxima in den UP- bzw. $^3\text{PNe}^*$ -Spektren zu machen. Dies trifft beispielsweise zu im Falle der Emissionsmaxima zwischen 5 eV und 8 eV Bindungsenergie im Bereich B und C, die um ca. 1 eV gegeneinander verschoben sind und O_{ad} zugeordnet wurden (vgl. Abbildungen 192 und 194 bzw. Tabelle 193 und 195). Eine derartige Energieverschiebung könnte analog zur Adsorption von Molekülen an Übergangsmetalloberflächen darauf beruhen, daß im Unterschied zu Photonen zwischen dem metastabilen Edelgasatom und dem adsorbierten Molekül eine Wechselwirkung vor dem Ionisationsübergang auftritt, wodurch die effektive Anregungsenergie des metastabilen Atoms um einen Betrag ΔE^* modifiziert wird (Abbildung 31). Im Übergangsbereich von C nach D (2.1 bis 3.3 L) liegen sowohl an der Oberfläche, wie auch unterhalb der Oberfläche O_2^{2-} -Ionen vor, die von MDS und UPS untersuchten Atomlagen sind also chemisch äquivalent. Gerade in diesem Übergangsbereich stimmen die Peaklagen in UPS

und MDS sehr gut überein, ΔE^* ist also sehr klein (Abbildung 192 und 194 bzw. Tabelle 193 und 195). Die Energieverschiebungen in den MD-Spektren relativ zu UPS treten in den Bereichen B, C und D auf, in denen sich die chemische Zusammensetzung der Oberfläche und der darunter befindlichen Atomlagen stark unterscheiden. Dies deutet darauf hin, daß im Falle der Oxidation von Cäsium nicht die Wechselwirkung zwischen den Adsorbat- und den $^3\text{PNe}^*$ -Atomen der entscheidende Effekt für die Energieverschiebung ist. Vielmehr scheint auch dafür die unterschiedliche Sauerstoffchemie der Cs-Oberfläche im Vergleich zu den darunterliegenden Schichten verantwortlich zu sein, sowie die Tatsache, daß UPS in erster Linie Volumenzustände prüft, mit MDS jedoch ausschließlich die oberste Atomlage untersucht wird.

5.3.1.3. Der Mechanismus der Oxidation

Oxidationsreaktionen von Metallen lassen sich häufig mit Hilfe der Cabrera-Mott Theorie verstehen /146,147/. Eine Übersicht ist in Referenz /148/ zu finden. Das Modell basiert auf folgender Vorstellung: wird Sauerstoff an einer primär gebildeten Oxidschicht adsorbiert, so können Elektronen vom Metall durch die Oxidschicht tunneln, wodurch Sauerstoffanionen an der Oberfläche und Metallkationen an der Metall/Oxid-Grenzflä-

che gebildet werden. Diese Situation ist in Abbildung 228 schematisch dargestellt. Die Lage des unbesetzten Sauerstoffzustandes bezüglich des Vakuumniveaus ist gegeben durch $A + W$, wobei A die Elektronenaffinität und W die Bildkraftwechselwirkung von Sauerstoff mit der Oberfläche symbolisiert (Abbildung 228a). Sofern gilt

$$A + W > \phi, \quad (227)$$

kann der Tunnelprozeß stattfinden (Abbildung 228b). Das auf diese Weise gebildete elektrische Feld wirkt als Triebkraft für die Diffusion von Ionen durch den Oxidfilm. Mit zunehmender Dicke des Oxidfilms nimmt sowohl die Tunnelwahrscheinlichkeit wie auch die Stärke des elektrischen Feldes und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Damit kann beispielsweise die Passivierung von Metalloberflächen bei der Oxidation verstanden werden.

Im Stadium der Suboxidbildung weist die Oxidation von Cäsium aufgrund der speziellen Sauerstoffchemie der Alkalimetalle keine Ähnlichkeit mit dem Cabrera-Mott Mechanismus auf (Bereich A). Sauerstoff dissoziiert an der Oberfläche unter Bildung von O^{2-} -Ionen. Dies ist nicht überraschend aufgrund der hohen Elektronegativitätsdifferenz zwischen Cäsium und Sauerstoff. Die O^{2-} -

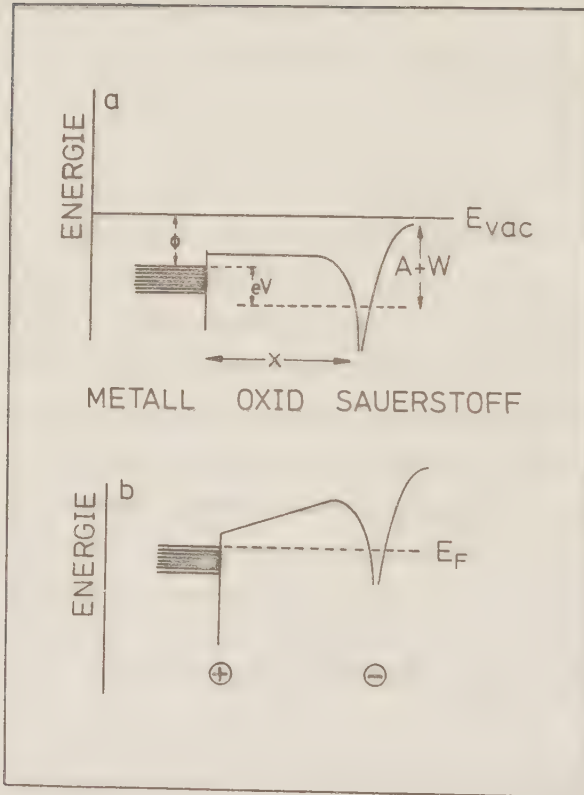


Abbildung 228. Elektronische Energiezustände im Metall, Oxid und im adsorbierten Sauerstoff vor (a) und nach (b) dem Tunnelübergang von Elektronen durch die Oxidschicht. Nach Fehlner und Mott /147/.

Ionen diffundieren unter die Oberfläche. Auf diese Weise wird eine Suboxidschicht ausgebildet, die bezüglich der weiteren Diffusion von Sauerstoff eine Aktivierungsbarriere darstellt (Kapitel 5.2.3), wie an der Adsorption von Sauerstoff an der Oberfläche zu erkennen ist. Diese Suboxidschicht kann als die primäre Oxidschicht in der Cabrera-Mott Theorie angesehen werden. Der weitere Oxidationsprozeß könnte sich dann in gewisser Analogie zu dieser Theorie vollziehen: Zunächst erfolgt die Adsorption von Sauerstoff an der Oberfläche und die Bildung von Sauerstoffanionen und Cäsiumkationen. Dann erfolgt die Diffusion von Anionen und/oder Kationen unter dem Einfluß des elektrischen Felds durch die Suboxidschicht. Diese Diffusion wird jedoch unvollständig sein, da die Suboxidschicht teilweise Metallcharakter aufweist. Deshalb wird ein großer Teil des Sauerstoffs nicht durch die Suboxidschicht hindurchdiffundieren, sondern bereits zur Weiter-Oxidation der Suboxidschicht verbraucht. Der andere Teil reagiert unterhalb der Suboxidschicht mit weiterem Metall. Auf diese Weise werden die Cs-Lagen unterhalb der Oberfläche zu Cs_2O_2 oxidiert. Die oberste Atomlage bleibt metallisch, bis auf einen geringen Anteil an Sauerstoff (Abbildung 205). Dieser Anteil stellt eine Art Precursor-Zustand für die Diffusion dar, weil der Oxidationsprozeß durch die Adsorptionskinetik von Sauerstoff und die Ionendiffusionsgeschwindigkeit bestimmt wird.

Während der Peroxidbildung (Abbildung 204) nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit etwas ab, weshalb sich die Situation dahingehend ändert, daß die Sauerstoffbedeckung an der Oberfläche zunimmt (Abbildung 205). Die Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit ist bedingt sowohl durch die Abnahme der elektrischen Feldstärke mit zunehmender Dicke der Oxidschicht, als auch durch die abstoßende Wechselwirkung der diffundierenden Ionen mit den im Oxidgitter bereits vorhandenen Ionen, die im Verlauf der Oxidation ebenfalls zunehmen. Die Diffusionsgeschwindigkeit sinkt zunächst nur langsam, nimmt jedoch stark ab, sobald die Cs-Schichten unterhalb der Oberfläche mit Peroxid gesättigt sind. Dies ist daran zu erkennen, daß die Intensität der Sauerstoffmaxima in den UP-Spektren zunächst in etwa kontinuierlich ansteigt, dann aber nicht mehr weiter zunimmt (Abbildungen 204 und 206). Neu hinzukommender Sauerstoff führt unterhalb der Oberfläche partiell zu einer Ladungsverteilung von O_2^{2-} zu O_2^- . Die Bildung von Hyperoxid erfordert eine Umstrukturierung des Kristallgitters /112/ und ist daher ein energetisch aktivierter Prozeß. Zudem ist die Hyperoxidbildung thermodynamisch ungünstig, da das Peroxid die stabilere Verbindung ist /111/. Es ist deshalb nicht zu erwarten, daß diese Reaktion, die aufgrund der hohen Sauerstoffkonzentration erfolgt, vollständig abläuft. Es wäre interessant, zu untersuchen, inwieweit Temperaturänderungen die

Reaktion von Cäsium mit Sauerstoff beeinflussen. Die Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit führt dazu, daß auch die oberste Atomlage mit Sauerstoff reagiert. Zunächst wird Peroxid gebildet, das mit weiterem Sauerstoff zu Hyperoxid reagiert. Im Kristallgitter des Peroxids ist jedes O_2^{2-} -Ion durch acht Cäsiumkationen stabilisiert /112/. Diese Stabilisierung ist an der Oberfläche aufgrund des Fehlens nächster Nachbarn nicht möglich. Daher erfolgt die Reaktion zu Hyperoxid, im Gegensatz zum Volumen, an der Oberfläche quantitativ. Diese Peroxidschicht kann zudem die weitere Sauerstoffdiffusion stark behindern und somit einen passivierenden Einfluß ausüben. Über die Dicke der Oxidschicht läßt sich nur sehr wenig aussagen, da UPS nur die obersten 3 - 5 Atomlagen prüft. Die Tatsache, daß nach der thermischen Desorption der Schicht auch die Cu-Oberfläche oxidiert war, könnte ein Hinweis darauf sein, daß Sauerstoff bis zur Cu-Oberfläche durch die Cs-Schicht hindurch diffundiert, also kein metallisches Cs mehr vorliegt. Von der Oxidation von Strontium ist bekannt, daß Sauerstoff unter die oberste Atomlage diffundiert, solange ein merklicher Betrag metallischen Strontiums im Volumen existiert. Erst nach der völligen Oxidation des Volumens setzt die Oxidation der Oberfläche ein /149/. Möglicherweise zeigt Cäsium ein ähnliches Verhalten. Darauf deutet die Änderung der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Sauerstoffdosis

hin, deren Verlauf von der Dicke des Cs-Films beeinflusst wird (siehe Kapitel 5.3.1.5). Um dies jedoch eindeutig zu klären, müßte die Oxidation in Abhängigkeit der Dicke der Cs-Schichten untersucht werden. Außerdem wären Tiefenprofilanalysen mit Auger-, UP- oder XP-Spektroskopie notwendig. Anhand der hier untersuchten, etwa aus zehn Cs-Atomlagen bestehenden Filme kann keine Aussage darüber gemacht werden, von welcher Größenordnung die Dicke der Oxidschicht bei der Oxidation von Cäsium bei 140 K ist. Oxidationsreaktionen von der Art, wie sie bei Cäsium beobachtet wurden, sind keine Seltenheit. So zeigen z.B. Barium /150/, Natrium /151/, Kalium /152/ und Rubidium /152/ ein ähnliches Verhalten. Auch die Reaktion von Oberflächen mit anderen elektronegativen Partnern wie z.B. den Halogenen, führt zu Reaktionen unter Einbettung der primär adsorbierten Spezies, sowie zur diffusiven Ionenbewegung vom Cabrera-Mott Typ, sofern Gleichung 227 erfüllt ist. Beispiele hierfür sind die Reaktionen von Chlor mit Silber- /153/ und Kupferoberflächen /154/. Auch wurde die Diffusion von Metallatomen, mit (relativ zum Substrat) hoher Elektronenaffinität durch Oxidschichten beobachtet /155/. All diese Systeme lassen auch Oberflächenreaktionen erwarten, die sich stark von der Reaktion des Volumens unterscheiden. Dies zeigt, welch weitgefächertes Gebiet der Oberflächenphysik bzw. Oberflächenchemie sich aufgrund der Existenz von MDS er-

öffnet, einer spektroskopischen Methode, die es erlaubt die oberste Atomlage ohne Volumenbeiträge selektiv zu untersuchen.

5.3.1.4. Rumpfniveaus des Cäsiums

In Abbildung 234 sind die in den UP-Spektren auftretenden Cs-5p Emissionsmaxima zusammengestellt. Die zugehörigen Bindungsenergien sind in Tabelle 193 bzw. Abbildung 192 enthalten. In den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren tritt wegen der geringeren Anregungsenergie nur der $5p_{3/2}$ -Peak in den MD-Spektren auf und ist wegen Überlagerung mit intensiver Sekundärelektronenemission erst ab 2.4 L Sauerstoffdosis zu erkennen. Zudem besitzt dieses Emissionsmaximum nur geringe Intensität (Abbildung 199d,e). Daher ist dieses Kapitel auf UPS-Ergebnisse beschränkt. Wie Abbildung 234 zeigt, unterliegt die Elektronenemission aus den 5p-Rumpfniveaus des Cäsiums starken Veränderungen während der Reaktion mit Sauerstoff. Da diese Änderungen äußerst komplex sind und daher nur wenig Information über die oberste Atomlage gewonnen werden kann, sollen sie hier nicht ausführlich diskutiert werden. Sie können wie folgt zusammengefaßt werden.

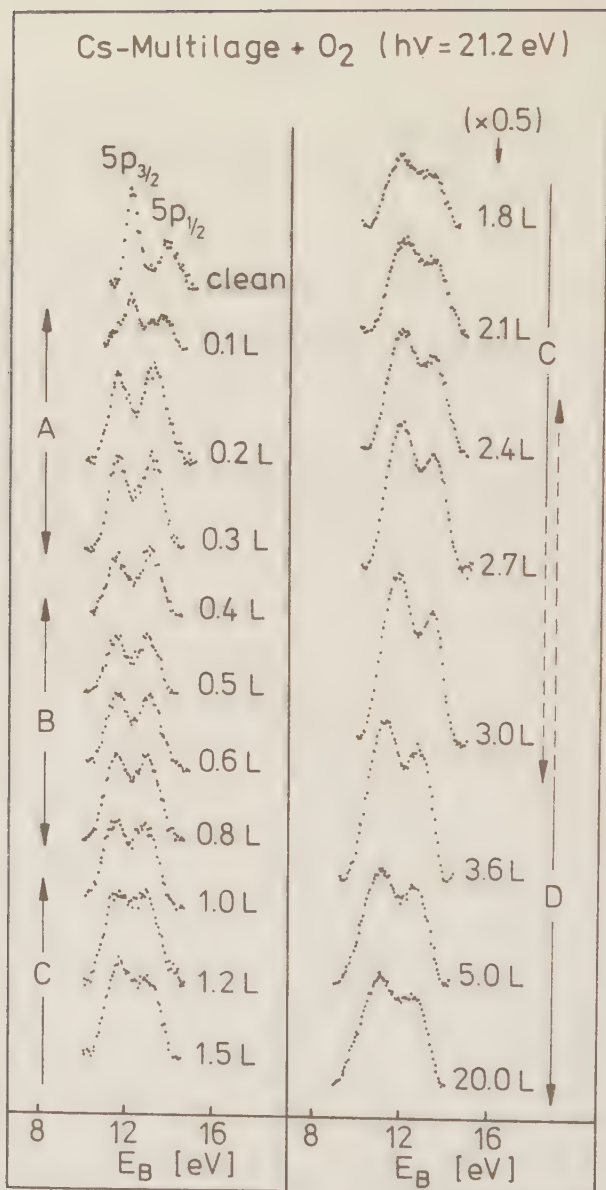


Abbildung 234. Cs-5p Emissionsmaxima der UP-Spektren einer Cs-Multilage mit unterschiedlichen Sauerstoffbelegungen bei 140 K. Der Sekundärelektronenuntergrund wurde subtrahiert. Die Spektren der rechten Hälfte sind mit 0.5 multipliziert.

- (i) Änderung der Bindungsenergie und Zunahme der Halbwertsbreite. Beide Effekte zeigen, daß auch die 5p-Zustände von Cäsium in die Bindung zu Sauerstoff involviert sind. Die Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien im Bereich der Suboxidbildung wurde auch bei früheren UPS-Messungen beobachtet /58,120,124,156/. Sie ist ungewöhnlich, da in Metallen die Bindungsenergien von Rumpfelektronen normalerweise bei der Oxidation zunehmen /157/. Auch für Cäsium in den Suboxiden ist relativ zum metallischen Cäsium eine chemische Verschiebung der Rumpfniveaus zu größeren Bindungsenergien hin zu erwarten. Jedoch scheinen Endzustandseffekte bei der Ionisation der Cs-5p Niveaus die dominierende Rolle zu spielen. So gesehen ist es problematisch, die Verschiebung der 5p-Zustände zu höheren Bindungsenergien im Übergangsbereich von C nach D (Abbildung 192) als Oberflächeneffekt zu interpretieren. Jedoch tritt in diesem Bereich, in dem metallische Cs-Atome der Oberfläche mit Sauerstoff reagieren, genau die Änderung der Bindungsenergie ein, die man aufgrund der Reaktion mit Sauerstoff erwarten würde: Die Cäsiumatome werden aufgrund der Bindung mit Sauerstoff im Mittel positiver, sodaß die am Cäsium verbleibenden Elektronen stärker an den Kern gebun-

den werden, weshalb deren Bindungsenergie zunimmt. Im weiteren Verlauf der Oxidation nimmt dann die Bindungsenergie aller in den UP-Spektren auftretenden Emissionsmaxima in gleichem Maße ab (Abbildung 192). Dies würde bedeuten, wäre der Anfangszustand allein ausschlaggebend, daß im Mittel die effektive Ladungsdichte innerhalb der Cs-Schicht in diesem Bereich der Oxidation ansteigt. Dies könnte im Fall von Sauerstoff zutreffen, jedoch nicht im Fall von Cäsium, dessen positiver Charakter im Verlauf der Oxidation zunimmt, weshalb eine Zunahme der Bindungsenergie der 5p-Zustände zu erwarten wäre. Mit den vorliegenden Meßergebnissen kann zwischen Anfangs- und Endzustandseffekten nicht eindeutig unterschieden werden. Dazu wären UP-Messungen mit variabler Photonenenergie notwendig.

- (ii) Die Intensität der 5p-Emission steigt, verbunden mit dem Anstieg der gesamten Emissionsintensität (Kapitel 5.3.1.5.), zunächst mit der Sauerstoffzugabe an und nimmt dann im Bereich D wieder ab (die Emissionsmaxima in der rechten Hälfte von Abbildung 234 sind mit 0.5 multipliziert).

(iii) Die Spin-Bahnaufspaltung von 1.9 eV für die saubere Cs-Schicht stimmt gut mit früheren UPS-Ergebnissen /58,83,120/ überein. Sie verringert sich im Bereich A auf 1.6 eV, wie dies für die Cs-Suboxide typisch ist /58/, nimmt bei weiterer Sauerstoffzugabe bis zu einem Minimalwert von 1.2 eV im Bereich C ab (1.2 L bzw. 1.5 L) und steigt dann wieder auf einen Wert von 1.4 eV an, der ab einer O₂-Dosis von 2.1 L konstant bleibt (Bereich D). Dieser Wert wurde auch von Su et al. bei der Cs-Oxidation gefunden /120/. Es ist nicht überraschend, daß die energetische Separation der 5p-Niveaus durch Sauerstoffzugabe beeinflusst werden kann, da zwischen Cäsium- und Sauerstoffatomen eine Wechselwirkung besteht.

iv) Die relativen Intensitäten der Emissionsmaxima ändern sich. Bei der sauberen Oberfläche beträgt das Intensitätsverhältnis etwa 2:1 (Abbildung 234) entsprechend dem statistischen Wert von $(1 + 1)/1$. Dagegen ist im Bereich A die Intensität des 5p_{1/2}-Peaks größer als die des 5p_{3/2}-Emissionsmaximums, das jedoch im weiteren Verlauf der Reaktion mit Sauerstoff (Bereich C) wieder zur dominanten Struktur wird. Synchrotronmessungen ergaben unterschiedliche relative Wirkungsquerschnitte für die Ionisation des

$5p_{3/2}$ - bzw. $5p_{1/2}$ -Zustandes und damit eine spektrale Variation des Intensitätsverhältnisses mit der Photonenenergie /158/. Analog dazu könnte die Änderung der Bindungsenergie der 5p-Zustände im Bereich A der Oxidation einen Ionisationsübergang in einen anderen Endzustand zur Folge haben. Aufgrund der unterschiedlichen relativen Übergangswahrscheinlichkeit ändert sich dann auch das Intensitätsverhältnis. Jedoch könnte auch die Kopplung an Sauerstoffzustände für den $5p_{3/2}$ - bzw. $5p_{1/2}$ -Zustand unterschiedlich sein und das Intensitätsverhältnis beeinflussen.

5.3.1.5. Austrittsarbeitsänderung und Elektronenaubeute

In Abbildung 239 ist dargestellt, wie sich die Austrittsarbeit der mit $^3\text{PNe}^*$ und UPS untersuchten Cs-Oberfläche (Film 2) mit der Sauerstoffdosis ändert. Zum Vergleich enthält Abbildung 239 auch die Austrittsarbeitkurve für die in Kapitel 5.2 (Abbildung 148c) mit $^1\text{SHe}^*$ bzw. $^3\text{SHe}^*$ untersuchte Cs-Schicht (Film 1). Wie der Vergleich zeigt, tritt das Austrittsarbeitsminimum von Film 2 bei einer höheren Sauerstoffbelegung auf. Dies läßt auf eine etwas größere Schichtdicke der mit $^3\text{PNe}^*$ und UPS untersuchten Cs-Multilage schließen. UPS-

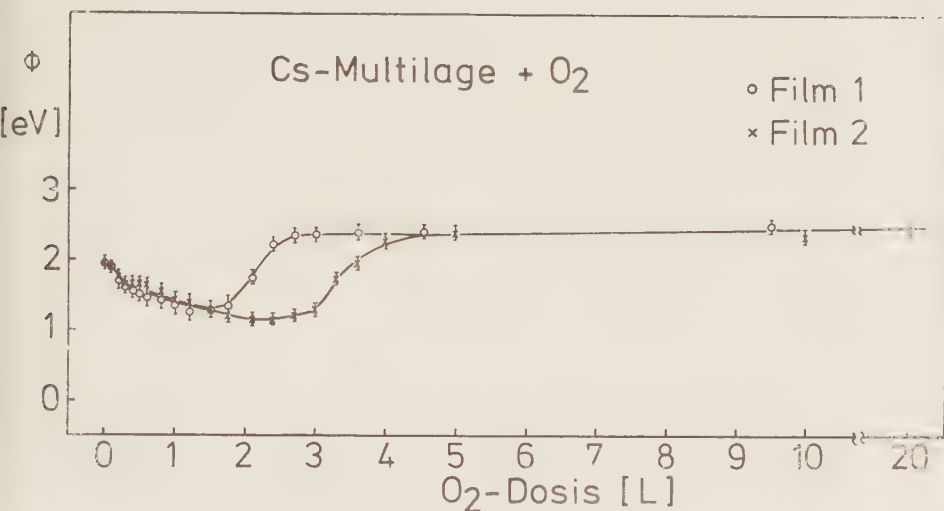


Abbildung 239. Vergleich der Austrittsarbetsänderung während der Oxidation (140 K) zweier Cs-Multilagen mit unterschiedlicher Schichtdicke.

Messungen zeigen, daß bei Cs-Filmen mit Schichtdicken größer als 500 Å das Austrittsarbetsminimum bei noch viel größeren Sauerstoffdosen ($10^2 - 10^3$ L) auftritt /35/. Nach der in Kapitel 5.2.3 dargelegten Vorstellung der Reaktion der Cs-Schicht mit Sauerstoff ist eine

exakte Übereinstimmung der Austrittsarbeitkurven bis zu einer O_2 -Dosis von 0,3 L zu erwarten, da es für die Ausbildung einer Schicht $Cs_{11}O_3$ irrelevant ist, wie dick die Cs-Schicht insgesamt ist. Daß dies in der Tat der Fall ist, zeigt Abbildung 239. Auch anhand der Übereinstimmung der Valenzelektronenkonzentration der Cs-Atome in der obersten Atomlage (Abbildung 168) wird deutlich, daß im Anfangsstadium die Reaktion beider Cs-Filme mit Sauerstoff identisch ist.

Die Änderung der Austrittsarbeit mit der Sauerstoffdosis kann aufgrund der MDS- und UPS-Ergebnisse im Rahmen des Dipolmodells verstanden werden. In den Bereichen A, B und C der Reaktion von Film 2 mit Sauerstoff (Abbildung 192 und 194) diffundiert Sauerstoff unter die oberste Atomlage. Dies führt zu einer Modifikation der Dipolschicht der obersten Atomlage, wobei diese aufgrund der negativen Ladung der Sauerstoffionen positiv polarisiert wird. Ähnlich wie bei der Alkalimetalladsorption (Kapitel 4.3) nimmt daher die Austrittsarbeit in den Bereichen A, B und C ab (Abbildung 242b). Die Adsorption von Sauerstoff an der Oberfläche würde nach dieser Vorstellung eine Zunahme der Austrittsarbeit erwarten lassen, wie dies an Übergangsmetalloberflächen auch häufig beobachtet wird /141,159/. Auch in den Bereichen B und C (Abbildungen 192 und 194) ist Sauerstoff an der Oberfläche chemisorbiert. Die Tatsache,

daß die Austrittsarbeit jedoch abnimmt (Abbildung 242b), läßt darauf schließen, daß die Sauerstoffbedeckung, d. h. der relative Anteil der Sauerstoffinseln an der gesamten Oberfläche, sehr klein ist. Dies zeigt auch schon die geringe Intensität der Sauerstoffmaxima in den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren (Abbildungen 202 und 205). Daher ist im Mittel die Oberfläche positiv polarisiert und die Austrittsarbeit sinkt. Erst wenn die Sauerstoffbedeckung drastisch zunimmt, ändert sich die Polarität der obersten Atomlage und die Austrittsarbeit steigt wieder an. Dies ist bei Film 2 der Fall ab einer Dosis von 2.4 L, ab der die Oxidation der obersten Atomlage einsetzt (Abbildungen 194 und 242, C $\rightarrow$ D; Abbildung 207). Aufgrund der geringeren Schichtdicke von Film 1 sind die Cs-Lagen unterhalb der Oberfläche bereits bei kleineren Sauerstoffbelegungen mit O_2^{2-} -Ionen gesättigt. Daher setzt die Oxidation der obersten Atomlage bereits nach geringeren O_2 -Dosen ein, weshalb die Austrittsarbeit auch bereits nach kleineren O_2 -Dosen wieder ansteigt (Abbildung 239). Abbildung 242b ist zu entnehmen, daß im Falle von Film 2 nach einer O_2 -Dosis von 4.0 L die Austrittsarbeit der oxidierten Oberfläche in etwa erreicht ist. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen, die die Elektronenspektren der obersten Atomlage liefern: ab dieser Dosis ist einerseits die Valenzbandemission ist nur noch ganz schwach ausgeprägt

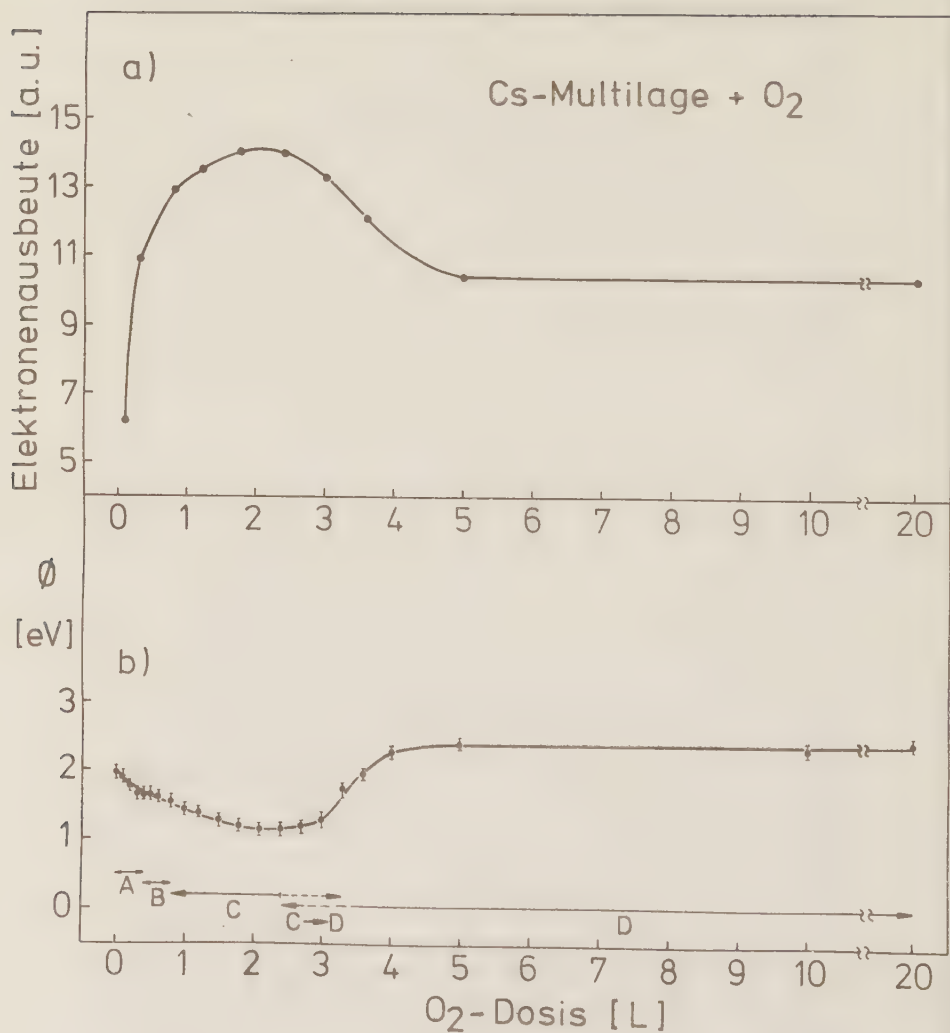


Abbildung 242. Änderung der Photoelektronenausbeute (a) der UP-Spektren und der Austrittsarbeit (b) einer Cs-Multilage mit der Sauerstoffdosis.

(Abbildung 207e). Andererseits vollziehen sich bei weiterer Sauerstoffzugabe keine wesentlichen Änderungen mehr in den MD-Spektren (Abbildung 194).

Die technische Anwendung der Cäsiumoxide in Photokathoden beruht auf der extrem niedrigen Austrittsarbeit dieser Verbindungen /35-39/. Wie Abbildung 242 zeigt, ist mit der Erniedrigung der Austrittsarbeit ein starker Anstieg der Elektronenemission verbunden. Das Maximum der Elektronenausbeute und das Minimum der Austrittsarbeit treten etwa bei derselben Sauerstoffbeladung auf, die gemäß Abbildung 242 einer Dosis von ca. 2.2 L entspricht. In diesem Bereich der Reaktion mit Sauerstoff sind die Cs-Schichten unterhalb der obersten Atomlage gerade mit O_2^{2-} -Ionen gesättigt, da weitere Sauerstoffzugabe zur Bildung von O_2^{2-} an der Oberfläche führt (Kapitel 5.3.1.2). Dies deutet darauf hin, daß wahrscheinlich Cs_2O_2 die für die Aktivierung von Photokathoden wichtige Phase ist. Hinweise darauf finden sich auch in /35/ bzw. /160/. Allerdings beruht die technische Bedeutung der Sauerstoffverbindungen des Cäsiums nicht auf der Elektronenemission durch die Wechselwirkung mit UV-Photonen, sondern auf Elektronenemission im sichtbaren bzw. infraroten Frequenzbereich. Daher sind die vorliegenden Ergebnisse aufgrund der energieabhängigen Variation der Übergangsmatrixelemente für den Photoionisationsprozeß kein endgültiger Beweis

dafür, ob in der Tat Cs_2O_2 die technisch relevante Komponente darstellt. Eine definitive Aussage darüber ist ohnehin nur in Verbindung mit der Untersuchung der Emissionseigenschaften der stöchiometrischen Oxide möglich. Jedoch zeigt Abbildung 242 qualitativ sehr gut, daß die Zunahme der gesamten integrierten Emissionsintensität korreliert ist mit der Abnahme der Austrittsarbeit aufgrund der Reaktion der Cs-Schicht mit Sauerstoff.

5.3.1.6. Zusammenfassung

- Die Untersuchung der Oxidation einer Cs-Multilage mit UPS und MDS hat ergeben, daß die oberste Atomlage und die Cs-Schichten unterhalb der Oberfläche völlig unterschiedlich mit Sauerstoff reagieren. Die Oxidation ist zunächst auf die Atomlagen unterhalb der Oberfläche beschränkt. Die oberste Atomlage bleibt metallisch. Erst nach Sättigung des Volumens reagiert auch die Oberfläche mit Sauerstoff. Mit UPS kann zwar gezeigt werden, daß die Oxidation bei tiefer Temperatur im wesentlichen entlang des Cs/O-Phasendiagramms verläuft. Information über die völlig unterschiedliche Reaktion der obersten Atomlage im Vergleich zum Volumen ist in den UP-Spektren jedoch nicht enthalten. Erst mit Hilfe von MDS kön-

nen die Besonderheiten der Festkörperreaktion von Cäsium und Sauerstoff näher aufgeschlüsselt werden. Hier zeigt sich der große Vorzug von MDS als Oberflächenanalysenmethode, die aufgrund des lokalen Charakters der Wechselwirkung nur Informationen über die oberste Atomlage enthält.

- Die Änderung der Austrittsarbeit während der Reaktion mit Sauerstoff läßt sich, aufgrund der Lokalisierung der Sauerstoffspezies unterhalb der obersten Atomlage mit einem einfachen Dipolmodell verstehen. Das Minimum der Austrittsarbeit ist korreliert mit dem Maximum an Elektronenausbeute. Aufgrund der effektiven Volumenreaktion hängt der Verlauf der Oxidationsreaktion und der Austrittsarbeit von der Dicke der Cs-Schicht ab. Daher ist es sinnvoll, die Reaktionszustände A bis D mit der Austrittsarbeitskurve und nicht mit der angebotenen Sauerstoffdosis zu korrelieren. Dies ist zusammenfassend in Abbildung 242b bzw. Tabelle 246 gezeigt.

Bereich	Reaktionsprodukte		ϕ
	Oberfläche	Volumen	
A	Metallische Cs-Atome der Cs_{11}O_3 -Cluster	O^{2-} -Ionen und metallische Cs-Atome der Cs_{11}O_3 -Cluster	Nimmt ab
B	Metallische Cs-Atome und O_{ad}	Cs_{11}O_3 reagiert zum Teil zu Cs_3O bzw. Cs_2O	Nimmt ab
C	Metallische Cs-Atome und O_{ad}	Cs_{11}O_3 , Cs_3O und Cs_2O reagieren zu Cs_2O_2	Nimmt weiter ab und erreicht Minimum, sobald Volumen mit Cs_2O_2 gesättigt ist
C $\rightarrow$ D	In diesem Übergangsbereich führt die Sättigung des Volumens mit Cs_2O_2 auch an der Oberfläche zur Peroxidbildung	Cs_2O_2 reagiert teilweise zu CsO_2	Steigt an aufgrund der Gegenwart von O_2^{2-} -Ionen an der Oberfläche
D	Cs_2O_2 reagiert quantitativ zu CsO_2	Cs_2O_2 reagiert teilweise zu CsO_2	Steigt an und erreicht konstanten Wert für die oxidierte Oberfläche

Tabelle 246. Zusammenstellung der Festkörperreaktion von Cäsium mit Sauerstoff bei 140 K in Korrelation zur Austrittsarbeit.

5.3.2. Adsorption von Sauerstoff auf einer Cs-Monolage

Bereits in Kapitel 5.2 wurde gezeigt, daß eine Cs-Monolage eine völlig andere Reaktion mit Sauerstoff aufweist als eine Cs-Multilage. Dies ist nicht überraschend aufgrund der unterschiedlichen geometrischen und elektronischen Struktur beider Cs-Schichten und der in Kapitel 5.3.1 dargelegten Tatsache, daß bei der Oxidation von Cs-Multilagen die Volumenreaktion von Sauerstoff mit Cäsium eine entscheidende Rolle spielt. In diesem Kapitel soll die Adsorption von Sauerstoff auf einer Cs-Monoschicht bei 300 K anhand von MDS- und UPS-Ergebnissen im Hinblick auf den Oxidationsprozeß diskutiert werden.

In den UP-Spektren (Abbildung 248) der Cs-Monolage dominiert die intensive Emission aus dem d-Band der Kupferunterlage. Relativ dazu ist die Intensität der sauerstoffinduzierten Emissionsmaxima gering, sodaß erst anhand von Differenzspektren (Abbildung 248, rechte Hälfte) deutlich wird, welche Änderungen sich in den UP-Spektren aufgrund der Sauerstoffadsorption vollziehen. Die Cs-5p Emissionsmaxima zeigen die für die Reaktion von Cäsium mit Sauerstoff typische Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien (Kapitel 5.3.1.4). Derselbe Effekt wurde auch bei der Koadsorption von Cäsium und Sauerstoff im Submonolagenbereich beobachtet /123/ und

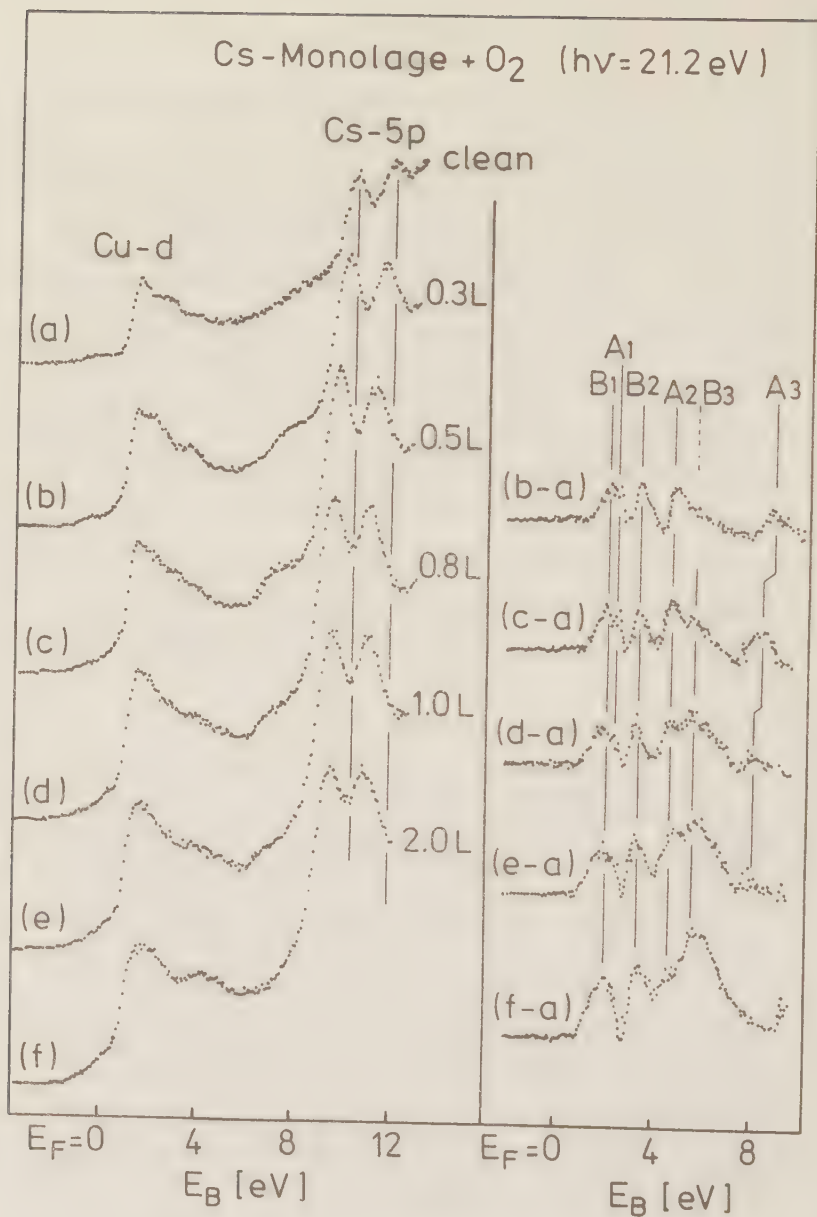


Abbildung 248. UP-Spektren einer sauberen Cs-Monolage (a), mit 3.0 L O₂ (b), 0.5 L O₂ (c), 0.8 L O₂ (d), 1.0 L O₂ (e) und 2.0 L O₂ (f), adsorbiert bei 300 K, sowie Differenzspektren.

O ₂ -Dosis (L)	Bindungsenergie (eV)					
	Struktur					
	B1	A1	B2	A2	B3	A3
0.1				4.4		8.6
0.2				4.4		8.6
0.3	1.6	2.4	3.0	4.3		8.4
0.4	1.6	2.4	3.0	4.3	5.2	8.2
0.5	1.6	2.4	3.0	4.3	5.2	8.0
0.6	1.6	2.4	3.0	4.3	5.2	7.8
0.7	1.6	2.4	3.0	4.3	5.2	7.8
0.8	1.5	2.4	3.0	4.3	5.2	7.8
1.0	1.5		3.0	4.3	5.4	7.8
1.5	1.5		3.1	4.3	5.5	
2.0	1.5		3.2	4.3	5.5	
10.0	1.5		3.2		5.6	

Tabelle 249. Bindungsenergien der sauerstoffinduzierten Emissionmaxima in den UP-Spektren einer Cs-Monolage für verschiedene Sauerstoffdosen.

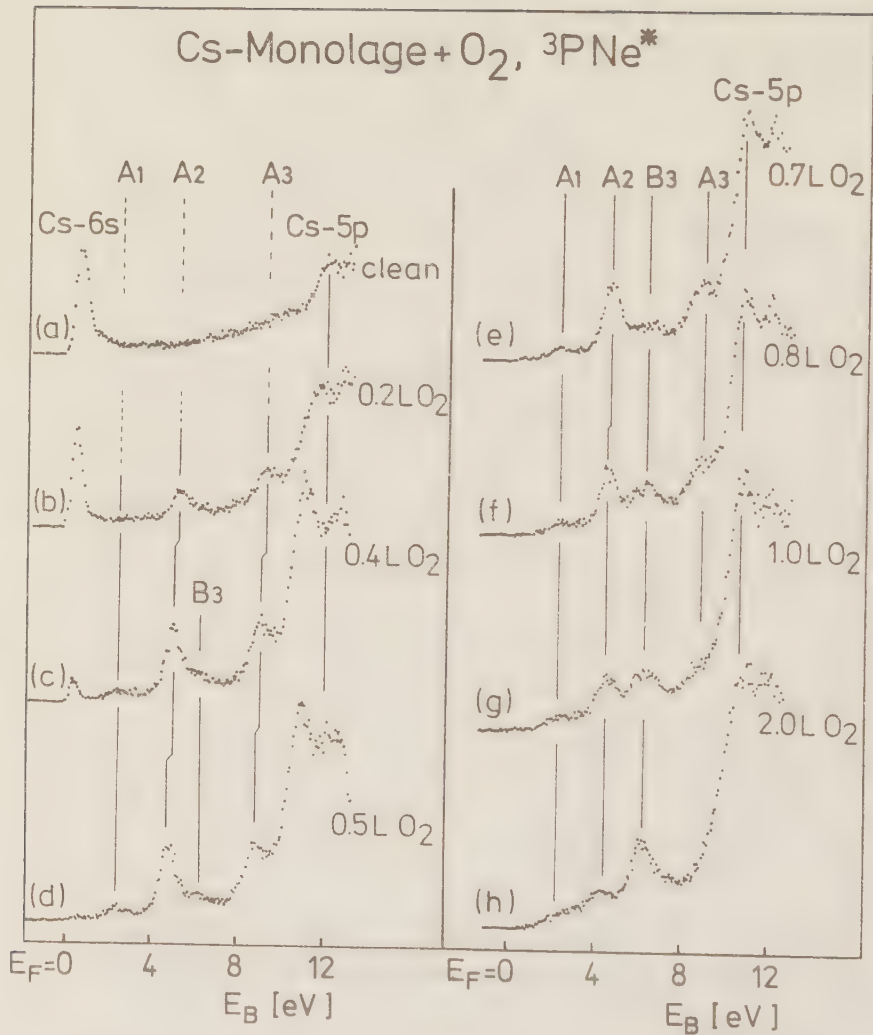


Abbildung 250. ³PNe*-Spektren einer sauberen Cs-Monolage (a), mit 0.2 L O₂ (b), 0.4 L O₂ (c), 0.5 L O₂ (d), 0.7 L O₂ (e), 0.8 L O₂ (f), 1.0 L O₂ (g) und 2.0 L O₂ (h), adsorbiert bei 300 K.

O ₂ -Dosis (L)	Bindungsenergie (eV)			
	Struktur			
	A1	A2	B3	A3
0.1	2.4	5.7		8.9
0.2	2.4	5.4		8.9
0.3	2.4	5.4		8.9
0.4	2.4	5.0	6.2	8.5
0.5	2.4	4.8	6.2	8.5
0.6	2.4	4.8	6.2	8.5
0.7	2.4	4.8	6.4	8.5
0.8	2.4	4.6	6.4	8.5
1.0	2.4	4.6	6.4	8.5
1.5	2.4	4.6	6.4	
2.0	2.3	4.6	6.4	

Tabelle 251. Bindungsenergien der sauerstoffinduzierten Emissionmaxima in den ³PNe*-Spektren einer Cs-Monolage für verschiedene Sauerstoffdosen.

tritt auch in den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren auf (Abbildung 250). Die $^3\text{PNe}^*$ -Spektren zeigen, daß bereits nach einer O_2 -Dosis von 0.5 L kaum noch Emission aus den 6s-Valenzzuständen des Cäsiums auftritt, die Oberfläche also Isolatoreigenschaften besitzt. Dies kann wegen des geringen Wirkungsquerschnitt von UPS für Photoelektronen, sowie der Dominanz der Cu-d-Bandemission anhand der UP-Spektren nicht gezeigt werden. Die in den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren sowie den UP-Differenzspektren der Abbildungen 250 bzw. 248 auftretenden Emissionsmaxima lassen sich in zwei Kategorien aufteilen, die mit A bzw. B gekennzeichnet sind. Sie unterscheiden sich folgendermaßen: Emissionsmaxima der Serie A nehmen mit der O_2 -Zugabe zunächst an Intensität zu, die bei etwa 0.5 L O_2 -Dosis maximal ist. Bei weiterer O_2 -Zugabe nimmt die Intensität der Sauerstoffmaxima ab. Im Gegensatz dazu nimmt die Intensität der Emissionsmaxima der Serie B im Verlauf der Reaktion mit Sauerstoff kontinuierlich zu und ist maximal in den Emissionsspektren der oxidierten Oberfläche nach 2.0 L O_2 -Dosis (Abbildungen 248 und 250). Aufgrund dieses Unterschiedes können die Emissionspeaks A bzw. B verschiedenen Sauerstoffspezies zugeordnet werden. Die Bindungsenergien der Emissionsmaxima sind in Tabelle 249 (UPS) bzw. Tabelle 251 ($^3\text{PNe}^*$) aufgelistet.

Die Adsorption von Sauerstoff führt in den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren zunächst zur Ausbildung der 3-Peak-Struktur A (Abbildung 250). Diese 3-Peak-Struktur ist auch in den UP-Differenzspektren enthalten (Abbildung 248). Die Bindungsenergien der Sauerstoffmaxima sind nicht mit denen von Tabelle 208 vereinbar, insbesondere da der relative Abstand der Emissionsmaxima A auf der Bindungsenergieskala völlig unterschiedlich ist im Vergleich zu Tabelle 208. Da die Bildung der dort aufgelisteten Sauerstoffspezies die Existenz mehrerer Cs-Schichten voraussetzt, ist auch nicht zu erwarten, daß diese Verbindungen bei der Adsorption von Sauerstoff auf der Cs-Monolage entstehen. Vielmehr kann die 3-Peak-Struktur A mit Hilfe der Argumentation in Kapitel 5.3.1.2 wie schon bei der Cs-Multilage chemisorbiertem atomarem Sauerstoff zugeordnet werden.

Zur Identifizierung der 3-Peak-Struktur B soll zunächst das UP-Differenzspektrum der oxidierten Cs-Oberfläche betrachtet werden (Abbildung 248(f-a)). Die Bindungsenergien der Emissionsmaxima B1, B2 und B3 betragen 1.5 eV, 3.2 eV bzw. 5.5 eV. Sie stimmen sehr gut überein mit den für die Sauerstoffadsorption auf der Cu(110)-Oberfläche gefundenen Bindungsenergien der sauerstoff-induzierten Emissionsmaxima von 1.8 eV, 3.5 eV bzw. 6.2 eV (Abbildung 254). Damit kann die 3-Peak-Struktur B in den UP-Differenzspektren atomarem Sauerstoff zugeord-

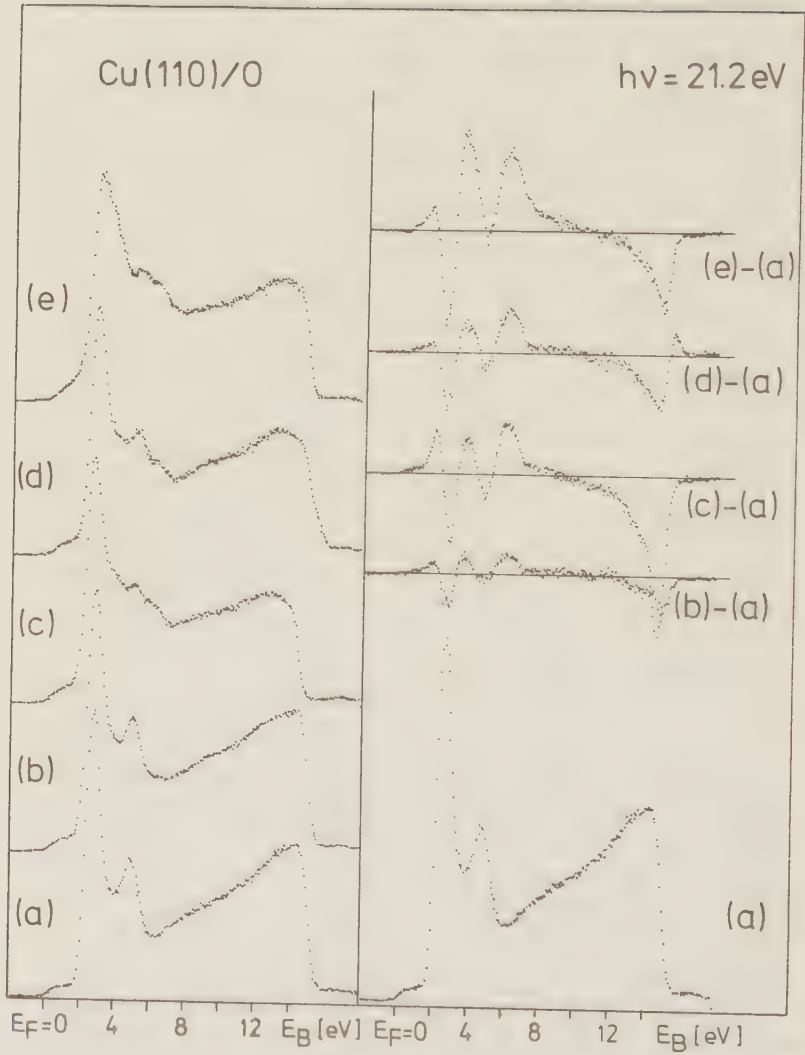


Abbildung 254. UP-Spektren einer Cu(110)-Oberfläche bei 300 K: saubere Oberfläche (a), 1 L (b), 10 L (c), 100 L (d), 10⁵ L Sauerstoff und Differenzspektren.

net werden, der an der Cu(110)-Oberfläche chemisorbiert ist. Frühere Untersuchungen der Oxidation dünner Alkalimetallschichten führten ebenfalls zu dem Ergebnis, daß auch die Substratunterlage oxidiert wird. Dies wurde beispielsweise beobachtet bei der Oxidation von Cs-Monolagen /103,161/, sowie bei der Reaktion von Sauerstoff mit einer dünnen Cs-Schicht /156/. Derselbe Effekt tritt auf bei der Reaktion von Sauerstoff mit K-Monolagen /127,162,163/ (siehe auch Kapitel 5.4.1).

In den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren ist erst nach einer O_2 -Dosis von etwa 0.5 L Emission zu erkennen, die auf den an der Cu-Oberfläche adsorbierten Sauerstoff zurückzuführen ist. (Abbildung 250d, B3). Bei dieser Sauerstoffbelegung besitzen einerseits die Emissionspeaks der Serie A maximale Intensität in den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren (Abbildung 250d) und in den UP-Differenzspektren (Abbildung 248(c-a)). Andererseits sind gerade sämtliche Cs-Valenzelektronen zur Bindung mit Sauerstoff verbraucht, wie am Verschwinden der Valenzbandemission zwischen 0.4 L und 0.5 L (vgl. Abbildung 250c und d) zu erkennen ist, die Cs-Schicht ist also mit Sauerstoff gesättigt. Eine O_2 -Dosis von 0.5 L entspricht in etwa einer Monolage an atomarem Sauerstoff. Die oberste Atomlage besitzt demnach Isolatoreigenschaften sobald eine Monolage Sauerstoff chemisorbiert ist. Mit weiterer Sauerstoffzugabe wächst die Struktur B3 sowohl in den UP-Spektren, wie

auch in den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren. Die Tatsache, daß dieser Peak in den MD-Spektren überhaupt auftritt ist überraschend, da der an Kupfer gebundene Sauerstoff durch die Cs-Monolage gegenüber den $^3\text{PNe}^*$ -Atomen abgeschirmt sein sollte. Die Existenz dieser Struktur und deren Intensitätszunahme in den MD-Spektren zeigt, daß im Verlauf der Reaktion mit Sauerstoff die oberste Atomlage der von Kupferoxid immer ähnlicher wird. Im MD-Spektrum der oxidierten Oberfläche (Abbildung 250h) ist, wie im UP-Differenzspektrum (Abbildung 248(f-a)) B3 der prominente Emissionspeak. Die Strukturen B1 und B2 sind höchstwahrscheinlich im MD-Spektrum der Abbildung 250h im Emissionsuntergrund zwischen 2 eV und 4 eV Bindungsenergie ebenfalls enthalten.

Die Untersuchung der Oxidation dünner Cäsiumschichten auf einer amorphen Ag-Unterlage bei Raumtemperatur ergab, daß in den UP-Spektren die Elektronenemission aus dem Silbersubstrat im Verlauf der Oxidation zunimmt /37/. Daraus wurde auf die Desorption der Schicht oder Inselbildung innerhalb der Oxidschicht geschlossen. Das Volumen der bcc-Einheitszelle metallischen Cäsiums beträgt bei einer Gitterkonstanten von $6.045 \text{ \AA}$ /164/ $221 \text{ \AA}$. Das Volumen der orthorhombischen Einheitszelle von Cs_2O_2 beispielsweise, beträgt $209 \text{ \AA}$ /112/. In der Einheitszelle metallischen Cäsiums sind zwei Cäsiumatome enthalten, in der von Cs_2O_2 zwei Cäsiumatome und zwei Sauerstoffatome. Dies zeigt, daß die chemische

Bindung von Sauerstoff an Cäsium durchaus zu einer Volumenkontraktion führen kann. Für die Bildung von Cs_2O aus den Elementen wurde sogar eine Volumenkontraktion von 58.4 % bestimmt /165/. Möglicherweise ist dies die Erklärung dafür, weshalb die Struktur B3 bereits im MD-Spektrum der mit Sauerstoff gesättigten Cs-Monolage enthalten ist (Abbildung 250d): Durch die Kontraktion der Cs-Schicht geht die geometrische Abschirmung des an die Cu-Oberfläche gebundenen Sauerstoffs teilweise verloren, sodaß dieser auch mit MDS nachweisbar ist. Auch ist nicht auszuschließen, daß die Kontraktion der Cs-Schicht zur Bildung dreidimensionaler Oxide führt. Ein solcher Effekt wurde möglicherweise bei der Oxidation von K-Monolagen gefunden /127/. Die vorliegenden Spektren enthalten diesbezüglich allerdings keinerlei Hinweise. Von einer Kontraktion der Alkalimetallschicht bei der Adsorption von Sauerstoff wird auch für das System $\text{Pt}(111)/\text{K}/\text{O}_2$ berichtet /162/. Jedoch ist eine mögliche Volumenkontraktion nicht der einzige Effekt, der dazu führt, daß an Kupfer gebundener Sauerstoff an der obersten Atomlage auftritt. Die Abnahme der Intensität der Emissionsmaxima A mit der Sauerstoffzugabe ab 0.5 L deutet auf die Desorption von Cäsiumoxid im Verlauf der Oxidation hin. Abbildung 258 zeigt, daß die Intensität der Cs-5p Emissionsmaxima bei weiterer Sauerstoffzugabe abnimmt. Dies läßt ebenfalls auf Desorption von Cäsiumoxid schließen. Die durch an der Cu-

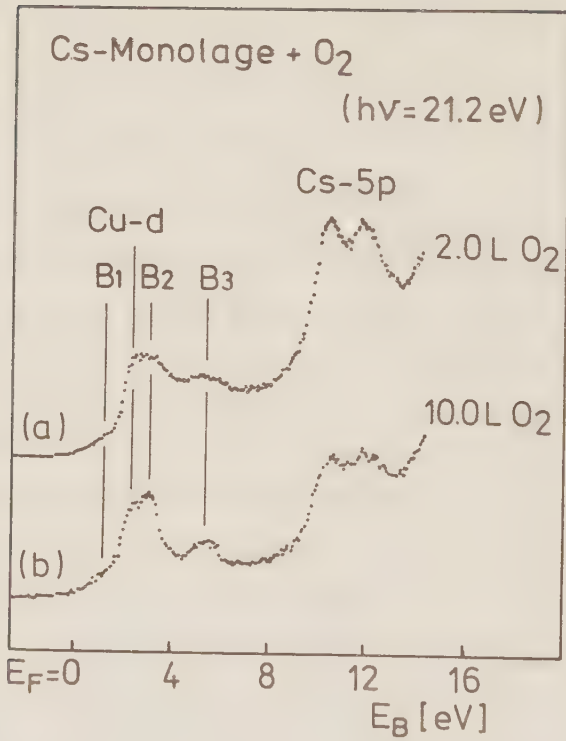


Abbildung 258. UP-Spektren einer Cs-Monolage mit 2.0 L O_2 (a) und 10.0 L O_2 (b), adsorbiert bei 300 K.

Oberfläche adsorbierten Sauerstoff induzierten Emissionsmaxima B nehmen zwischen 2.0 L und 10.0 L O₂-Dosis weiter zu und sind bei diesen Sauerstoffbelegungen auch in den Originalspektren sehr gut zu erkennen (Abbildung 258). Die UP-Spektren zeigen, daß die Emissionsmaxima B bis 0.5 L etwa konstante Intensität besitzen (Abbildung 248), während die Emissionsmaxima A insbesondere in den MD-Spektren deutlich an Intensität gewinnen (Abbildung 250). Unterhalb 0.5 L wird also nur ein geringer Teil des angebotenen Sauerstoffs unterhalb der Cs-Schicht an der Cu-Oberfläche adsorbiert. Ab 0.5 L steigt dann die Intensität der Emissionspeaks B an. Sauerstoff reagiert also zunächst größtenteils mit der Cs-Schicht. Sobald die Cs-Schicht mit Sauerstoff gesättigt ist, wird weiterer Sauerstoff an der Cu-Oberfläche adsorbiert. Die Sauerstoffmaxima A in den MD-Spektren (Abbildung 250) nehmen etwa im gleichen Maße ab, wie die Emissionsmaxima B zunehmen (Abbildungen 248 und 250). Daraus ist zu schließen, daß ein Zusammenhang besteht zwischen der Adsorption von Sauerstoff auf der Cu-Oberfläche und der Desorption von Cäsiumoxid. Offensichtlich ist Cäsiumoxid an der Cu-Oberfläche schwächer gebunden, wenn diese mit Sauerstoff belegt ist, als an der sauberen Cu-Oberfläche und desorbiert daher teilweise bei einer Temperatur von 300 K. Es wäre daher sehr interessant, die Oxidation der Monolage auch bei tieferen Temperaturen zu untersuchen.

Zusammenfassend läßt sich also folgendes aussagen: Wie die Cs-Multilage ist auch die Cs-Monolage für atomaren Sauerstoff durchlässig. Diffusion von Sauerstoff führt bei der Multilage zur Bildung dreidimensionaler Oxide. Bei der Monolage hingegen führt die Reaktion mit Sauerstoff zunächst bevorzugt zur Oxidation der Cs-Schicht. Sobald jedoch die Cs-Schicht mit Sauerstoff gesättigt ist, oxidiert auch die Substratoberfläche. Dies führt wahrscheinlich zur Desorption von Cäsiumoxid, sodaß die Elektronenspektren denen einer oxidierten Kupferoberfläche immer ähnlicher werden. Gerade die MD-Spektren (Abbildung 250) zeigen sehr deutlich zunächst den metallischen Charakter der Cs-Monolage (6s-Valenzbandemission), dann die sukzessive Oxidation der Cs-Schicht (Abnahme und Verschwinden der Valenzbandemission, Zunahme der Cs-Sauerstoff Emissionsmaxima A) und letztendlich die Reaktion von Sauerstoff mit der Cu-Oberfläche (Emissionsmaxima B), die verbunden ist mit einer Abnahme der für die Cs-Sauerstoff Bindung charakteristischen Emissionsintensität A.

Interessant ist in diesem Zusammenhang ein Vergleich mit früheren Untersuchungen der Reaktion von Sauerstoff mit adsorbiertem Cäsium. Sauerstoffadsorption auf einer mit einer Cs-Monolage belegten GaAs-Oberfläche führte zu dem Ergebnis, daß bis zu einer Dosis von 5 L Sauerstoff nicht mit der Cs-Schicht reagiert, sondern die

Substratunterlage oxidiert /103/. Für die in diesem Kapitel untersuchte Cs-Monolage auf Cu(110) hingegen konnte die Bildung von Cäsiumoxid nachgewiesen werden. Sogar auf einer nur teilweise mit Cäsium belegten Cu(110)-Oberfläche führt Sauerstoffadsorption zur Bildung von Cäsiumoxid /90,166/. Diese Effekte lassen sich aufgrund unterschiedlicher Bildungsenthalpien verstehen. Diese sind für Arsenoxide (648.2 kJ/mol für As_2O_3 bzw. 914.7 kJ/mol für As_2O_5 /167/) höher als für Kupferoxide (171.0 kJ/mol für Cu_2O bzw. 155.9 kJ/mol für CuO /168/). Die Bildungsenthalpien für die Cäsiumoxide betragen 346.5 kJ/mol für Cs_2O /169/, 403.1 kJ/mol für Cs_2O_2 /170/ und 295.4 kJ/mol für CsO_2 /171/. Sie sind durchwegs größer als die der Kupferoxide und kleiner als die der Arsenoxide. Darin ist wahrscheinlich die Ursache dafür zu sehen, daß im Falle des Systems GaAs/Cs/ O_2 Sauerstoff bevorzugt mit der Substratunterlage reagiert, während beim System Cu/Cs/ O_2 Cäsium-Sauerstoffverbindungen gebildet werden. Diese Ergebnisse zeigen sehr deutlich, wie die Reaktion einer Cäsiummonolage mit Sauerstoff von der Reaktivität der Substratunterlage mit Sauerstoff beeinflusst wird.

5.4. Adsorption von Sauerstoff und Kohlenmonoxid auf Kaliumoberflächen

Das vorliegende Kapitel enthält MDS- und UPS-Untersuchungen der Wechselwirkung von Sauerstoff und Kohlenmonoxid mit auf der Cu(110)-Oberfläche adsorbierten Kaliumschichten. Die Dicke der untersuchten Kaliumschichten betrug zwischen ein und zwei Atomlagen des Alkalimetalls. Die Kalibrierung der Schichtdicken erfolgte gemäß Kapitel 2.2. Alle Messungen wurden bei einer Probertemperatur von 140 K durchgeführt.

5.4.1. Adsorption von Sauerstoff

Obwohl auch Kalium eine metallreiche Sauerstoffverbindung bildet /172/, sind keine Suboxide bekannt, die wie im Falle von Cäsium und Rubidium aus komplexen Struktureinheiten aufgebaut sind /173/. So entsteht bei der Oxidation dicker Kaliumfilme bereits bei niedrigen Sauerstoffbelegungen das "normale" Oxid K_2O /84/. In UP-Spektren ist K_2O anhand eines Emissionsmaximums bei $E_B = 2.7$ eV identifizierbar /84/. Aufgrund der enormen technischen Bedeutung /30,174,175/ wurde vor allem die Koadsorption von Sauerstoff und Kalium im Bereich kleiner Kaliumvorbelegungen (kleiner als eine Monolage) untersucht /127,162-165,176-179/. Über die Adsorption

von Sauerstoff auf Kaliummonolagen wurde bisher nur in wenigen Arbeiten berichtet /127,162,163,165/. Dabei ergaben sich unterschiedliche Ergebnisse bezüglich der Reaktion von Sauerstoff mit der adsorbierten Kaliumschicht und/oder der Substratoberfläche. Einerseits wird über die Bildung einer Doppelschicht berichtet, wobei Sauerstoff an der Substratunterlage gebunden ist und metallisches Kalium an der Oxidschicht adsorbiert ist. Eine solche Situation ist beispielsweise gegeben im Falle des Systems $\text{Fe}(110)/\text{K}/\text{O}_2$, wobei kein Kaliumoxid gebildet wird, solange die Kaliumbedeckung nicht größer ist als eine Monolage /127,163/. Andererseits ergaben Untersuchungen des Systems $\text{Pt}(111)/\text{K}/\text{O}_2$ eine starke Wechselwirkung von Sauerstoff mit der K-Monolage /162,165/. Diskrepanzen bestehen bezüglich der Stöchiometrie der Kalium/Sauerstoff-Verbindung die bei der Adsorption entsteht. Für $\text{Pt}(111)/\text{K}/\text{O}_2$ wird sowohl über die Bildung von Kaliumoxid (K_2O) /165/, wie aber auch über die Bildung einer K-O-Adsorbatschicht /162/ berichtet.

In Abbildung 264 sind $^3\text{PNe}^*$ -Spektren einer auf der $\text{Cu}(110)$ -Oberfläche adsorbierten Kaliumschicht mit einer Dicke, die 1.3 Monolagen entspricht, gezeigt. Bei Sauerstoffdosen zwischen 0.9 L und 1.2 L (Abbildung 264c) treten in den MD-Spektren vier zusätzliche Emissionsmaxima auf. Die Bindungsenergien der Sauerstoffma-

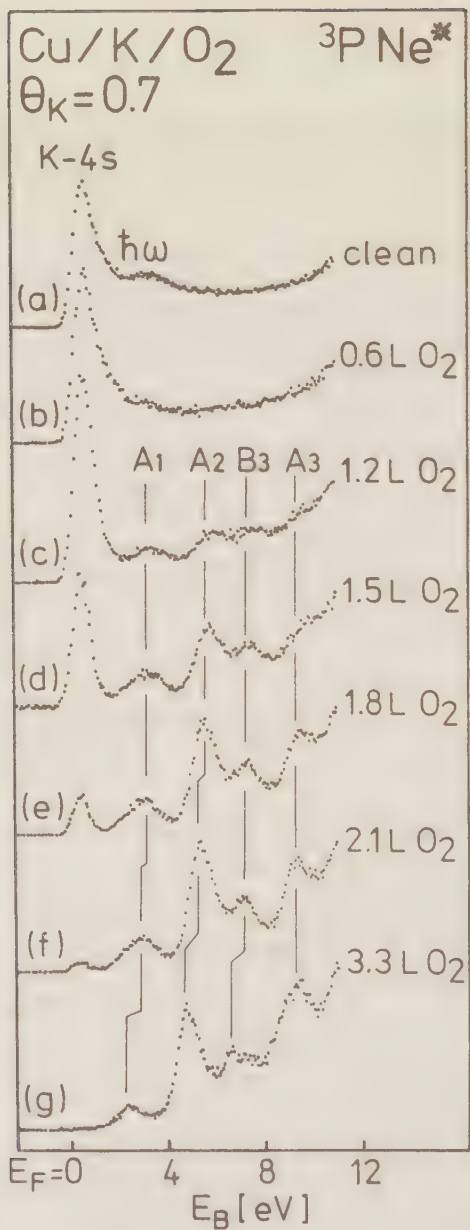


Abbildung 264. ³PNe* -Spektren einer sauberen Kaliumschicht (a) mit 0.6 L O₂ (b), 1.2 L O₂ (c), 1.5 L O₂ (d), 1.8 L O₂ (e), 2.1 L O₂ (f) und 3.3 L O₂ (g), adsorbiert bei 140 K.

O ₂ -Dosis (L)	Bindungsenergie (eV)			
	Struktur			
	A1	A2	B3	A3
0.1				
0.3				
0.6				
0.9				
1.2	3.4	5.9	7.6	9.7
1.5	3.3	5.9	7.6	9.7
1.8	3.0	5.6	7.5	9.5
2.1	3.0	5.5	7.3	9.3
2.4	2.8	5.3	7.0	9.1
2.7	2.6	5.0	6.9	9.1
3.0	2.5	5.0	6.8	9.1
3.3	2.3	4.8	6.7	9.1

Tabelle 265. Bindungsenergien der sauerstoffinduzierten Emissionsmaxima in den ³PNe*-Spektren einer Kaliumschicht ($\theta_K = 0.7$) für verschiedene Sauerstoffdosen.

xima sind in Tabelle 265 zusammengestellt. Sie sind den für die Oxidation der Cs-Monolage gefundenen Werten sehr ähnlich (vgl. Tabelle 251). Dies gilt auch für die relativen Peakintensitäten in den MD-Spektren der beiden Oberflächen (vgl. z.B. Abbildungen 264f und 250d). Die in Abbildung 264 mit A bezeichneten Emissionsmaxima werden daher analog zur Cs-Monolage atomarem Sauerstoff zugeordnet, der an der Kaliumschicht chemisorbiert ist. Im Unterschied zur Cs-Monolage (Abbildung 250) jedoch ist keine Abnahme der Intensität der Emissionspeaks A im Verlauf der Reaktion mit Sauerstoff zu beobachten. In den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren für die größte Sauerstoffbelegung ist im Falle der K-Schicht das Emissionsmaximum A2 die intensivste Struktur (Abbildung 264g), im Falle der Cs-Monolage die Struktur B3, die an der Cu-Oberfläche chemisorbiertem Sauerstoff zugeordnet wurde (Abbildung 250h). Dies ist leicht zu verstehen, wenn man die unterschiedlichen Probertemperaturen während der Messung berücksichtigt: während bei der Oxidation der Cs-Monolage bei Raumtemperatur wahrscheinlich Cäsiumoxid desorbiert, führt dagegen die Oxidation der Kaliumschicht aufgrund der Probertemperatur von 140 K nicht zur Desorption von Kaliumoxid, weshalb die Intensität der Emissionsmaxima A in den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren mit der Sauerstoffzugabe zunimmt. Die Tatsache, daß trotzdem in den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren der Kaliumschicht ein Emissionsmaximum auftritt, das wahrscheinlich analog zur Cs-Mono-

schicht an der Cu-Unterlage adsorbiertem Sauerstoff zuzuordnen ist (B3, Abbildung 264 bzw. Tabelle 265), könnte auf Volumenkontraktion während der Bildung der Kalium-Sauerstoffverbindung an der Oberfläche zurückzuführen sein. Die Volumenkontraktion wurde beispielsweise bei der Adsorption von Sauerstoff an einer K-Monolage auf Pt(111) zu etwa 27 % der Oberfläche abgeschätzt /162/.

In den Abbildungen 268 und 270 sind UP- bzw. $^1\text{SHe}^*$ -Spektren einer Kaliumschicht zusammengestellt, die aus zwei Atomlagen des Alkalimetalls besteht. Die Bindungsenergien der sauerstoffinduzierten Emissionsmaxima in den UP-Spektren enthält Tabelle 269. In den $^1\text{SHe}^*$ -Spektren (Abbildung 270) besitzen die Sauerstoffmaxima geringere Intensität als in den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren (Abbildung 264) aufgrund des niedrigeren AD-Wirkungsquerschnitts von He^* für p-Zustände (Kapitel 5.3). Das UP-Spektrum der sauberen Kaliumoberfläche (Abbildung 268a) zeigt neben der Emission aus dem d-Band der Cu-Substratoberfläche noch Elektronenemission, die auf einem Augerübergang beruht (M_{23}VV , Kapitel 4.1.1), sowie eine Plasmonenverluststruktur ($\hbar\omega$), die ebenfalls diesem Augerübergang zuzuschreiben ist /84/. Sauerstoffzugabe führt, analog zur Cs-Multilage (Kapitel 5.2.3), in den UP-Spektren zum Verschwinden der Augeremission. Zudem ist, wie schon im Falle der Cs-Monolage (Abbildung

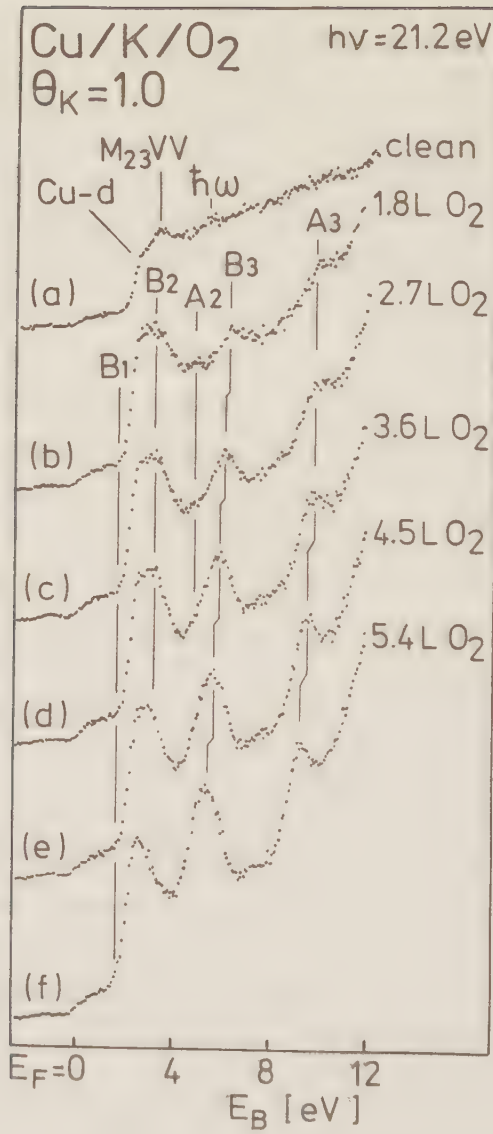


Abbildung 268. UP-Spektren einer sauberen Kaliumschicht (a) mit 1.8 L O_2 (b), 2.7 L O_2 (c), 3.6 L O_2 (d), 4.5 L O_2 (e) und 5.4 L O_2 (f), adsorbiert bei 140 K.

O ₂ -Dosis (L)	Bindungsenergie (eV)					
	Struktur					
	B1	B2	A2	B3		A3
0.3						
0.6				6.6		
0.9				6.6		
1.2	1.6	3.4		6.6		10.2
1.5	1.6	3.4		6.6		10.2
1.8	1.6	3.2	4.9	6.4		10.2
2.1	1.6	3.2	4.9	6.4		10.2
2.4	1.6	3.2	4.9	6.3		10.1
2.7	1.6	3.2	4.9	6.2		10.1
3.0	1.6	3.2	4.9	6.0		10.0
3.3	1.6	3.2	4.9	6.0		9.9
3.6	1.6	3.2		5.9		9.9
3.9	1.6	3.2		5.8		9.8
4.2	1.6	3.2		5.7		9.7
4.5	1.6	3.2		5.6	7.8	9.6
4.8	1.6	3.2		5.5	7.8	9.5
5.1	1.6			5.5	7.7	9.5
5.4	1.6			5.4	7.6	9.4
5.7	1.6			5.4		9.3
10.7	1.6			4.8		8.8

Tabelle 269. Bindungsenergien der sauerstoffinduzierten Emissionsmaxima in den UP-Spektren einer Kaliumschicht ($\theta_K = 1.0$) für verschiedene Sauerstoffdosen.

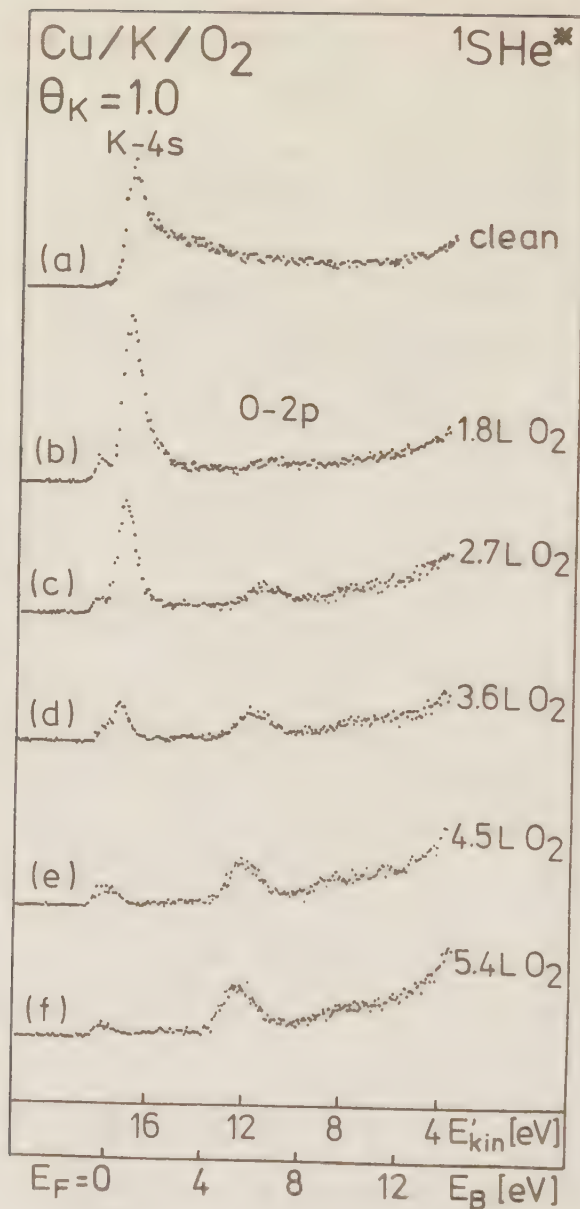


Abbildung 270. ¹He*-Spektren einer sauberen Kaliumschicht (a) mit 1.8 L O₂ (b), 2.7 L O₂ (c), 3.6 L O₂ (d), 4.5 L O₂ (e) und 5.4 L O₂ (f), adsorbiert bei 140 K. $E'_{kin} = E_{kin} + \phi + \text{const.}$ Die Bindungsenergieskala ist auf den Einsatz der ³He*-induzierten Elektronenemission bezogen (Kapitel 3.4).

248), die für Sauerstoff, der an der Cu-Oberfläche chemisorbiert ist typische 3-Peak-Struktur in den Spektren zu erkennen. Diese Emissionspeaks werden in Abbildung 268 analog zu Kapitel 5.3.2 mit B bezeichnet. Wegen der unterschiedlichen Schichtdicke sind die UP-Spektren der Abbildung 268 nicht direkt mit den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren der Abbildung 264 zu vergleichen. Jedoch treten in den UP-Spektren auch Emissionsmaxima auf, die wahrscheinlich analog zu den $^3\text{PNe}^*$ -Spektren auf an der K-Schicht chemisorbierten Sauerstoff zurückzuführen sind (Abbildung 268, Emissionspeaks A). Da im Gegensatz zur Cs-Monolage aufgrund der Reaktionstemperatur von 140 K kein Kaliumoxid desorbiert, nimmt die Intensität der Peakstruktur A2 mit zunehmender Sauerstoffbelegung zu und überlagert sich mit dem Emissionspeak B3, der durch an der Cu-Oberfläche chemisorbierten Sauerstoff induziert ist. Dies ist sehr deutlich zu erkennen an der Verbreiterung des Emissionsmaximums B3 zwischen 2.7 L und 3.6 L O_2 -Dosis (Abbildungen 268c und d). Nicht zuzuordnen ist in den UP-Spektren ein schwaches Emissionsmaximum, das zwischen 4.5 L und 5.4 L O_2 -Dosis bei Bindungsenergien zwischen 7.8 eV und 7.6 eV erscheint (Abbildungen 268e und f). Möglicherweise ist es zurückzuführen auf die Bildung einer molekularen Sauerstoffkomponente.

Den $^1\text{SHe}^*$ -Spektren der Kaliumschicht ist zu entnehmen, daß erst nach einer Dosis von 1.8 L Sauerstoff auf der obersten Atomlage adsorbiert wird (Abbildung 270b). Im Falle der $^3\text{PNe}^*$ -Spektren (Abbildung 264) wurde wegen der geringeren K-Schichtdicke schon bei etwa 1.2 L Sauerstoffadsorption beobachtet. Der Einfluß der K-Schichtdicke zeigt deutlich, daß die Diffusion von Sauerstoff an die Grenzfläche Kalium/Kupfer einen entscheidenden Einfluß hat. Bei der Cs-Monolage war bereits nach 0.1 L, bei der Cs-Multilage nach 0.4 L Sauerstoffdosis Adsorption von Sauerstoff auf der äußersten Atomlage zu beobachten (Abbildung 142). Es ist nicht anzunehmen, daß dieser Unterschied davon herrührt, daß Sauerstoff an der K-Schicht mit geringerer Wahrscheinlichkeit adsorbiert wird. Der Anfangskoeffizient von Sauerstoff auf einer Kaliummonolage auf der Fe(110)-Oberfläche beispielsweise ist sehr nahe bei 1 /127/. Eine so drastische Abweichung kann auch nicht allein mit dem geringen Unterschied in der Schichtdicke zusammenhängen. Offensichtlich reagiert nicht Kalium zunächst mit Sauerstoff, sondern die Cu-Oberfläche. Bei der Cs-Monolage hingegen reagiert zunächst die Cs-Schicht bevorzugt mit Sauerstoff. Die Bildungsenthalpien der Kaliumoxide (411.5 kJ/mol /180/ bzw. 363.7 kJ/mol /181/ für K_2O , 494.4 kJ/mol für K_2O_2 /170/, 283.2 kJ/mol für KO_2 /182/) sind etwas höher als die der Cäsiumoxide (346.5 kJ/mol für Cs_2O /169/, 403.1

kJ/mol für Cs_2O_2 /170/ und 295.4 kJ/mol für CsO_2 /171/). Aufgrund rein energetischer Argumente bei der Oxidbildung wäre demnach zu erwarten, daß die Tendenz mit Sauerstoff zu reagieren bei der K-Schicht ausgeprägter sein sollte als bei der Cs-Schicht. Dies wird aber nicht beobachtet. Die unterschiedliche Reaktion mit Sauerstoff läßt sich also im Falle zweier verschiedener Alkalimetallschichten, adsorbiert auf derselben Unterlage, nicht einfach mittels thermodynamischer Überlegungen verstehen, wie dies beispielsweise im Falle der Adsorption von Cs-Monolagen auf verschiedenen Substraten möglich ist (Kapitel 5.3.2). Ob diese hohe Löslichkeit von Sauerstoff in der Kaliumschicht überhaupt ein Kalium-spezifischer Effekt ist, läßt sich anhand der vorliegenden Meßergebnisse nicht klären. Dazu wäre die Untersuchung der Sauerstoffadsorption auf dicken Kaliumfilmen notwendig. Beispielsweise könnte die Adsorptionskinetik von Sauerstoff auf Kalium völlig unterschiedlich sein im Vergleich zu Cäsium. Die Tatsache, daß Sauerstoff bereits ab 0.4 L auf Cäsiumfilmen adsorbiert wird, hängt ja, wie in Kapitel 5.2.3 ausführlich diskutiert wurde, mit der Bildung einer Suboxidschicht zusammen, deren Stabilität die weitere Diffusion von Sauerstoff in das Volumen kinetisch hemmt. Suboxide mit stabilen Clusterstrukturen sind von Kalium jedoch nicht bekannt. Daher wird bei einer dicken Kaliumschicht möglicherweise erst nach der Sät-

tigung des Volumens Sauerstoff an der Oberfläche adsorbiert. Jedoch reicht die Dicke der hier untersuchten Kaliumschicht von zwei Atomlagen nicht aus, um den Einfluß der Cu-Oberfläche ausschließen zu können. Die geringe Schichtdicke ist wahrscheinlich auch dafür verantwortlich, daß offensichtlich kein Kaliumoxid (K_2O) gebildet wird, da die für O^{2-} -Ionen typische Struktur bei 2.7 eV in den UP-Spektren fehlt (Abbildung 268). Zwar könnte diese Struktur von der Cu d-Bandemission überlagert sein, sollte aber in den UP-Spektren aufgrund ihrer Schärfe /84/ trotzdem zu erkennen sein. Die Bildung von K_2O wurde von Pirug et al. /162/ bei der Untersuchung des Systems Pt(111)/K/O₂ ebenfalls nicht beobachtet. Auch die Intensität der Emissionsmaxima B in den UP-Spektren (Abbildung 268) zeigt, daß Sauerstoff bei der hier untersuchten Kaliumschicht offensichtlich bevorzugt mit der Cu-Oberfläche reagiert. Besonders deutlich wird dies auch durch einen Vergleich mit den UP-Spektren der Cs-Monolage (Abbildung 248), bei denen die Intensität der Emissionsmaxima B wesentlich geringer ist, als in den UP-Spektren der K-Schicht (Abbildung 268). Dieser Unterschied ist möglicherweise bedingt durch einen relativ zur Cs-Monolage erhöhten katalytischen Effekt der Kaliumschicht für die Oxidation der Cu-Oberfläche.

Aus der Änderung der relativen Intensitäten der $^1\text{SHe}^*$ - bzw. $^3\text{SHe}^*$ -induzierten Valenzbandpeaks in den MD-Spektren der aus zwei Atomlagen bestehenden Kaliumschicht (Abbildung 270) ist zu erkennen, daß im Verlauf der Reaktion mit Sauerstoff $I_{1S>3S}$ abnimmt. Dies läßt aufgrund der Diskussion in Kapitel 5.2.1 den Schluß zu, daß chemisorbierter Sauerstoff auf der Kaliumschicht keine Inseln, sondern eine offene Struktur bildet, wie dies auch bei der Cs-Monolage der Fall ist. Es wäre interessant, dicke Kaliumschichten auch im Hinblick auf den Einfluß der Oxidation auf den Konversionsprozeß von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ zu untersuchen. Möglicherweise findet bei der Adsorption von Sauerstoff auf einem vorbelegten Kaliumfilm keine Inselbildung statt. Das Phänomen der Inselbildung von adsorbiertem Sauerstoff auf der Cs-Multilage wurde in Kapitel 5.2.3 auf Bildung stabiler Suboxide zurückgeführt. Stabile Suboxide sind von Kalium jedoch nicht bekannt.

Die Reaktion von Sauerstoff mit Alkalimetallschichten führt auch dann zu einer Änderung der Emissionscharakteristik in den MD-Spektren, wenn noch kein Sauerstoff an der obersten Atomlage adsorbiert ist. Dies ist in Abbildung 281 zu erkennen: Durch die Sauerstoffzugabe ändert sich das relative Verhältnis der Valenzbandemission zum Emissionsuntergrund (vgl. Abbildungen 281a und b). Diese Änderung könnte folgende Ursachen haben:

Durch die Lokalisierung von Valenzelektronen am Sauerstoff unterhalb der Oberfläche nimmt die Konzentration der freien Valenzelektronen in der Kaliumschicht ab. Daher nimmt die mittlere freie Weglänge für Elektronen zu. Dies macht sich auch an der Oberfläche bemerkbar, wie beispielsweise bei der Cs-Multilage durch die Abnahme der O_3VV -Augeremission bzw. die Reduktion der Oberflächenplasmafrequenz (Kapitel 5.2.3). Durch die Zunahme der mittleren freien Weglänge nimmt die Wahrscheinlichkeit für inelastische Stöße der primär angeregten Elektronen ab. Dadurch steigt die Intensität der Valenzbandemission an, und der Emissionsuntergrund, der auf inelastisch gestreute Elektronen und Sekundärelektronen zurückzuführen ist, wird abgesenkt. Die Zunahme der mittleren freien Weglänge hat zugleich eine Erhöhung der Ausdringtiefe der primär angeregten Elektronen zur Folge. Dies ist in den UP-Spektren an der Zunahme der Cu d-Bandemission und ebenfalls einer Abnahme des Emissionsuntergrundes zu erkennen (Abbildung 268a,b). Diese relativen Änderungen in den MD- bzw. UP-Spektren sind begleitet von einer Zunahme der gesamten Emissionsintensität aufgrund der Austrittsarbeitserniedrigung bei der Sauerstoffzugabe.

5.4.2. Adsorption von Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid ist das Molekül, dessen Eigenschaften bei der Chemisorption an d-Metalloberflächen bisher am intensivsten untersucht wurden /183/. Allgemein akzeptiert für die Bindung von CO an Metalloberflächen ist ein Donor-Akzeptormechanismus, der von Blyholder vorgeschlagen wurde /184/. Dabei steht die C-O Verbindungsachse senkrecht zur Oberfläche, wobei Kohlenstoff der Fläche zugewandt ist (Abbildung 278). Für die Bindung erfolgt ein Elektronenübergang aus dem 5σ -Orbital in das Metall bei gleichzeitiger Rückdonation in das unbesetzte 2π -Orbital des Kohlenmonoxids. Dies hat zur Folge, daß das 2π -Niveau aufspaltet, wobei der besetzte Anteil direkt am Fermi-niveau lokalisiert ist /185/. Mit dem Blyholder-Modell läßt sich qualitativ auch die katalytische Wirkung verstehen, die kleine Mengen Kalium auf technisch wichtige Dissoziationsreaktionen von CO /32,186/ ausüben. Danach kommt der katalytische Effekt nicht durch direkte Wechselwirkung von Kalium mit CO zustande, sondern indirekt, aufgrund des Ladungstransfers von den adsorbierten Kaliumatomen zur Substratoberfläche. Dadurch wird die Rückdonation aus den Metallzuständen in das 2π -Orbital verstärkt /175/. Die erhöhte Elektronendichte im CO- 2π -Niveau in Gegenwart von Kalium konnte mit MDS /29/ und UPS /187/ gezeigt werden. Der zusätzliche Ladungsübertrag von der

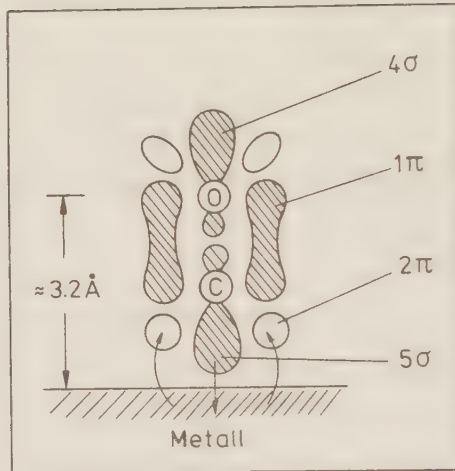


Abbildung 278. Modell der CO-Metall-Wechselwirkung.

Metall-Oberfläche in das im CO-Molekül antibindende 2π -Niveau hat eine Zunahme der Metall-CO-Bindungsstärke zur Folge, bei einer gleichzeitigen Schwächung der C-O-Bindung. Diese Vorstellung wird durch eine MO-Rechnung unterstützt /188/. Experimentell können diese Effekte aufgrund der Zunahme der Adsorptionsenergie von CO /187,189/, der Abnahme der C-O-Streckschwingungsfrequenz /190-192/ und in den meisten Fällen aufgrund der Erhöhung der CO-Dissoziationsrate /33,187,193/ bestätigt werden. Eine Übersicht über neuere Ergebnisse ist in Referenz /194/ zu finden. Winkelaufgelöste UPS-

Messungen mit s-polarisiertem Licht lieferten jedoch Hinweise für eine Beteiligung des bindenden 1π -Molekülorbitals von CO bei der Bindung an die Metalloberfläche wie auch für eine direkte Wechselwirkung von 1π mit adsorbiertem Kalium /195/. Die direkte Wechselwirkung zwischen CO und Kalium ist umso wahrscheinlicher, je größer der K-Bedeckungsgrad ist /190/. Dies ist verständlich aufgrund der mit der K-Bedeckung steigenden Depolarisation der durch Kalium primär induzierten Oberflächendipolschicht und der damit verbundenen Zunahme der Besetzung der Valenzzustände des adsorbierten Kaliums (Kapitel 4.3). Nach dieser Vorstellung sollte die Reaktivität von Kalium und CO für metallisches Kalium am stärksten ausgeprägt sein, also für Schichtdicken größer oder gleich einer K-Monolage. Häufig wird jedoch darüber berichtet, daß CO auf metallischem Kalium überhaupt nicht adsorbiert wird /191,196/. Aus diesem Grund wurde die Adsorption von CO auf einer Alkalimetallschicht mit MDS untersucht.

In Abbildung 280 ist gezeigt, wie sich die $^1\text{SHe}^*$ -Spektren einer Kaliumschicht mit zunehmender CO-Dosis verändern. Die Schichtdicke entspricht etwa 1.2 K-Monolagen. Die $^1\text{SHe}^*$ -Spektren zeigen nicht die für molekular adsorbiertes CO typischen Emissionsmaxima /1/. Zum Vergleich sind in Abbildung 281 $^1\text{SHe}^*$ -Spektren einer Kaliumschicht mit ähnlicher Dicke (1.3 Monolagen)

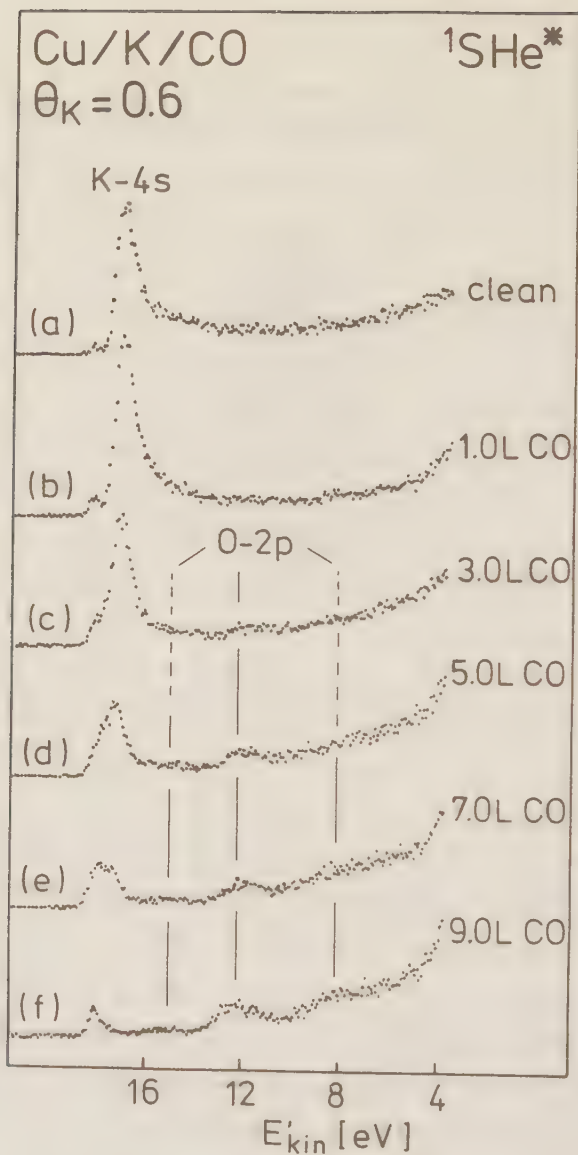


Abbildung 280. $^1\text{SHe}^*$ -Spektren einer sauberen Kaliumschicht (a) mit 1.0 L CO (b), 3.0 L CO (c), 5.0 L CO (d), 7.0 L CO (e) und 9.0 L CO (f), adsorbiert bei 140

K. $E'_{\text{kin}} = E_{\text{kin}} + \phi + \text{const.}$

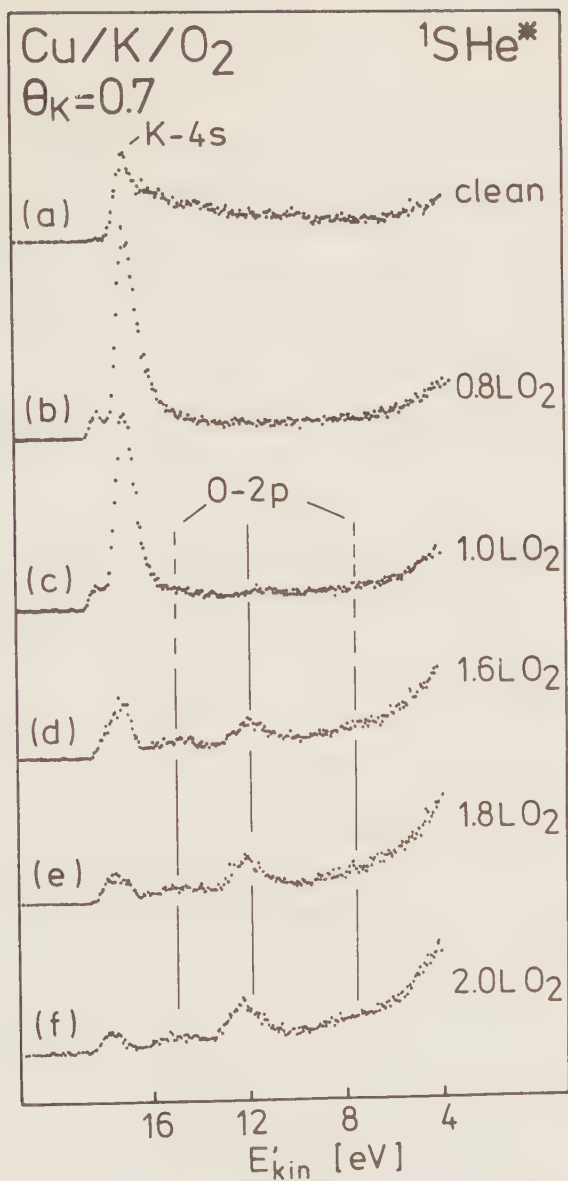


Abbildung 281. ¹He*-Spektren einer sauberen Kaliumschicht (a) mit 0.8 L O₂ (b), 1.0 L O₂ (c), 1.6 L O₂ (d), 1.8 L O₂ (e) und 2.0 L O₂ (f), adsorbiert bei 140 K. $E'_{kin} = E_{kin} + \phi + \text{const.}$

zusammengestellt. Auf dieser Schicht wurde schrittweise Sauerstoff adsorbiert. Der Vergleich zeigt, daß Sauerstoff und Kohlenmonoxid in den MD-Spektren dieselben Veränderungen bewirken. Diese lassen sich wie folgt zusammenfassen (Abbildungen 280 und 281):

- (i) Abnahme der Emission aus den K-4s Valenzzuständen.
- (ii) Abnahme der Konversionsrate, wie an der Änderung des Intensitätsverhältnisses der $^1\text{SHe}^*$ - zur $^3\text{SHe}^*$ -induzierten Valenzbandemission zu erkennen ist (Kapitel 5.2.1).
- (iii) Ausbildung dreier Emissionsmaxima im Verlauf der Reaktion mit Kalium, deren energetische Lage in den CO-Spektren (Abbildung 280) und Sauerstoffspektren (Abbildung 281) identisch ist (vgl. Abbildungen 280f und 281f).

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, daß diese Effekte typisch sind für chemisorbierten atomaren Sauerstoff. Atomarer Sauerstoff wird also sowohl bei der Reaktion von O_2 , wie auch bei der Reaktion von CO mit der Kaliumschicht gebildet. Kohlenmonoxid reagiert also mit metallischem Kalium unter Dissoziation. Es wird keine molekular adsorbierte CO-Spezies gebildet.

Die bisherige Interpretation der MD-Spektren, d.h. die Zuordnung der charakteristischen 3-Peak-Struktur bei der Oxidation dünner Alkalimetallschichten zu atomarem Sauerstoff, erfährt durch die Ergebnisse bei der CO-Adsorption eine Bestätigung. Da bei der Dissoziation von CO atomarer Sauerstoff entsteht (die Reaktion zu O_2 in Gegenwart von Kalium ist unwahrscheinlich), kann die 3-Peak-Struktur, die in den MD-Spektren bei der CO-Adsorption auftritt (Abbildung 281), nur atomarem Sauerstoff zugeordnet werden. Dieselbe 3-Peak-Struktur enthalten aber auch die MD-Spektren der O_2 -Adsorption (Abbildung 281).

Nach einer O_2 -Dosis von 1.0 L ist in den $^1\text{SHe}^*$ -Spektren sauerstoffinduzierte Emission zu erkennen (Abbildung 281c). Dies ist bei der CO-Adsorption erst nach einer O_2 -Dosis von 3.0 L der Fall (Abbildung 280c). Um vergleichbare Effekte in den MD-Spektren zu erzielen, sollte etwa die doppelte CO-Dosis notwendig sein. Da eine etwas höhere CO-Dosis dazu notwendig ist, scheint der Haftkoeffizient von Kohlenmonoxid auf der Kaliumschicht etwas geringer zu sein, als der von Sauerstoff. Die Tatsache, daß erst nach einer CO-Dosis von 3.0 L eine Sauerstoffstruktur im $^1\text{SHe}^*$ -Spektrum auftritt (Abbildung 280c) während sich bereits nach 1.0 L Änderungen im Valenzbandbereich vollziehen (vgl. Abbildungen 280a,b), zeigt, daß auch der bei der Dissoziation

von Kohlenmonoxid gebildete Sauerstoff zunächst unter die oberste Atomlage diffundiert. Dies bedeutet, daß metallisches Kalium zwar aufgrund seiner Affinität zu Sauerstoff die Aktivierungsenergie für die Dissoziation senkt, dann aber zunächst nicht mit dem gebildeten Sauerstoff reagiert. Dieser wird zunächst an der Substratoberfläche adsorbiert, wie dies auch bei der Sauerstoffadsorption (Kapitel 5.4.1) der Fall ist. Inwieweit die Kaliumschicht und/oder die Substratoberfläche mit dem bei der CO-Dissoziation gebildeten Kohlenstoff reagiert, oder inwieweit die Reaktion von Kalium mit Kohlenstoff zur Dissoziation beiträgt, kann mit MDS und UPS nicht direkt untersucht werden.

Messungen mit TDS an dicken Kaliumschichten ergaben, daß sowohl die Menge des bei der Desorption wieder rekombinierenden Kohlenmonoxids, als auch die CO-Aufnahme mit wachsender Schichtdicke ansteigt /190/. Beide Effekte sprechen ebenfalls für die Dissoziation von CO wie auch für die Diffusion des gebildeten Sauerstoffs (und wahrscheinlich auch des Kohlenstoffs) in das Volumen des Alkalimetallfilms.

5.4.3. Zusammenfassung

- Die Reaktion von Sauerstoff mit 1 bis 2 Atomlagen dicken Kaliumschichten führt zur Diffusion von Sauerstoff unter die Kaliumschicht und zur Reaktion mit der Substratoberfläche. Durch die Reaktion mit Sauerstoff unterliegt die Kaliumschicht einer Volumenkontraktion aufgrund derer an der Substratoberfläche adsorbierter Sauerstoff auch mit MDS nachweisbar wird. Desorption von Kaliumoxid findet aufgrund der Reaktionstemperatur von 140 K nicht statt. Im Gegensatz zur Oxidation der Cs-Monolage reagiert Sauerstoff im Falle von Kalium bevorzugt mit der Substratoberfläche.
- Die Wechselwirkung einer metallischen Kaliumschicht mit Kohlenmonoxid führt zur Dissoziation von CO. Mit MDS kann anhand der Veränderung der K-Valenzbandemission und der Konversionsrate von $^1\text{SHe}^*$ zu $^3\text{SHe}^*$ indirekt gezeigt werden, daß der dabei gebildete atomare Sauerstoff im Anfangsstadium der Reaktion unter die Kaliumschicht diffundiert. Nach Sättigung der Substratoberfläche ist an der Kaliumoberfläche chemisorbierter Sauerstoff mit MDS direkt nachweisbar.

6. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, S.W. Wang, K. Gerard und H. Haberland, Phys. Rev. Lett. 42, 1082 (1979).
- /2/ H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, W. Sesselmann und H. Haberland, Surface Sci. 100, L461 (1980).
- /3/ S.W. Wang und G. Ertl, Surf. Sci. 93, L75 (1980).
- /4/ H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, W. Sesselmann, H. Haberland und S.W. Wang, Suppl. le Vide et les Couches Minces 201, 1255 (1980).
- /5/ J. Küppers, Phys. Bl. 36, 7 (1980).
- /6/ H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, W. Sesselmann und H. Haberland in "Inelastic Particle-Surface Collisions", Springer Series in Chemical Physics, E. Taglauer und H. Heiland (Hgg.), Vol. 17, S. 73 (Berlin 1981).
- /7/ H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, W. Sesselmann und H. Haberland, Surface Sci. 121, 161 (1982).
- /8/ H. Conrad, G. Doyen, G. Ertl, J. Küppers, W. Sesselmann und H. Haberland, Chem. Phys. Lett. 88, 281 (1982).
- /9/ H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, W. Sesselmann, B. Woratschek und H. Haberland, Surf. Sci. 117, 98 (1982).
- /10/ W. Sesselmann, H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, B. Woratschek und H. Haberland, Phys. Rev. Lett. 50, 446 (1983).
- /11/ W. Sesselmann, B. Woratschek, G. Ertl, J. Küppers und H. Haberland, Surf. Sci. 130, 245 (1983).
- /12/ W. Sesselmann, B. Woratschek, G. Ertl, J. Küppers und H. Haberland, Surface Sci. 146, 17 (1984).
- /13/ B. Woratschek, W. Sesselmann, J. Küppers, G. Ertl und H. Haberland, Phys. Rev. Lett. 55, 611 (1985).
- /14/ B. Woratschek, W. Sesselmann, J. Küppers, G. Ertl und H. Haberland, Phys. Rev. Lett. 55, 1231 (1985).

- /15/ W. Sesselmann, "Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Oberflächen mit metastabilen Edelgasatomen", Dissertation, Universität München (1983).
- /16/ H. Conrad, "Untersuchungen zur Wechselwirkung metastabiler Edelgasatome mit Festkörperoberflächen", Habilitationsschrift, Universität München (1983).
- /17/ B. Woratschek, "Streuung metastabiler Edelgasatome an Alkalihalogenid-Oberflächen", Diplomarbeit, Universität München (1982).
- /18/ E. Ritter, "Wechselwirkung metastabiler Edelgasatome mit Si(111)- und GaAs(110)-Oberflächen", Diplomarbeit, Universität München (1984).
- /19/ R. Hess, "Elektronenspektroskopie an reinen und oxidierten Silizium (111)-Oberflächen mittels Abregung metastabiler Edelgasatome", Diplomarbeit, Universität München (1985).
- /20/ F. Mucchielli, C. Boiziau, R. Nuvolone und J. Roussel, Phys. Rev. C13, 2441 (1980).
- C. Boiziau, C. Garot, R. Nuvolone und J. Roussel, Surface Sci. 91, 313 (1980).
- J. Roussel, Physica Scripta T4, 96. (1983).
- J. Perreau, C. Reynaud, C. Boiziau, G. Lécayon, C. Makram und C. Le Gressus, Surface Sci. 162, 776 (1985).
- /21/ J. Roussel, C. Boiziau, R. Nuvolone und C. Reynaud, Surface Sci. 110, L634 (1981).
- /22/ J. Titley und D.A. Delchar, Surface Sci. 103, 438 (1981).
- /23/ T. Munakata, T. Hirooka und K. Kuchitsu, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 13, 219 (1978).

- /24/ T. Munakata, K. Kuchitsu und Y. Harada, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 20, 235 (1980).
T. Munakata, K. Ohno und Y. Harada, J. Chem. Phys. 72, 2880 (1980).
H. Kubota, T. Munakata, T. Hirooka, K. Kuchitsu, Y. Harada, Chem. Phys. Lett. 74, 409 (1980).
A.J. Yench, H. Kubota, T. Fukuyama, T. Kondow und K. Kuchitsu, J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 23, 431 (1981).
T. Munakata, Y. Harada, K. Ohno und K. Kuchitsu, Chem. Phys. Lett. 84, 6 (1981).
- /25/ S. Nishigaki, K. Takao und T. Yamada, Japan. J. Appl. Phys. 23, L683 (1984).
S. Nishigaki, K. Takao, T. Hamada, M. Arimoto und T. Komatsu, Surface Sci. 158, 473 (1985).
- /26/ F. Boszo, J.T. Yates, Jr., J. Arias, H. Metiu und R.M. Martin, J. Chem. Phys. 78, 4256 (1983).
F. Boszo, J. Arias, J.T. Yates, Jr., R.M. Martin und H. Metiu, Chem. Phys. Lett. 94, 243 (1983).
F. Boszo, J.M. Arias, C.P. Hanrahan, R.M. Martin, J.T. Yates, Jr. und H. Metiu, Surface Sci. 136, 257 (1984).
F. Boszo, J.M. Arias, C.P. Hanrahan, J.T. Yates, Jr., H. Metiu und R.M. Martin, Surface Sci. 138, 488 (1984).
J. Lee, C.P. Hanrahan, J. Arias, R.M. Martin und H. Metiu, Surface Sci. 165, L95 (1986).
J. Lee, C.P. Hanrahan, J. Arias, R.M. Martin und H. Metiu, Phys. Rev. Lett. 51, 1991 (1983).
- /27/ J. Lee, C.P. Hanrahan, J. Arias, R.M. Martin und H. Metiu, Surface Sci. 161, L543 (1985).
- /28/ J. Lee, C. Hanrahan, J. Arias, F. Boszo, R.M. Martin und H. Metiu, Phys. Rev. Lett. 54, 1440 (1985).
- /29/ J. Lee, C.P. Hanrahan, J. Arias, R.M. Martin und H. Metiu, Phys. Rev. Lett. 51, 1803 (1983).
J. Lee, J. Arias, C.P. Hanrahan, R.M. Martin und H. Metiu, J. Chem. Phys. 82, 485 (1985).

- /30/ G. Ertl, J. Vac. Sci. Technol. A1, 1247 (1983).
- /31/ G. Ertl, M. Weiss und S.B. Lee, Chem. Phys. Lett. 60, 391 (1979).
G. Ertl, S.B. Lee und M. Weiss, Surface Sci. 114, 527 (1982).
- /32/ R.B. Anderson in "Catalysis", P.H. Emmett (Hg.), Band 4, Reinhold, New York (1956).
R.D. Gonzales und H. Mirua, J. Catalysis 77, 338 (1982).
H. Arakawa und A.T. Bell, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22, 97 (1983).
- /33/ C.T. Campbell und D.W. Goodman, Surface Sci. 123, 413 (1982).
- /34/ K.W. Nebesny, K. Zavadil, B. Burrow und N.R. Armstrong, Surface Sci. 162, 292 (1985).
- /35/ P.E. Gregory, P. Chye, H. Sunami und W.E. Spicer, J. Appl. Phys. 46, 3525 (1975).
- /36/ A. Simon, J. Solid State Chem. 27, 87 (1979).
- /37/ G. Ebbinghaus, W. Braun, A. Simon und K. Berresheim, Phys. Rev. Lett. 37, 1770 (1976).
- /38/ R.L. Bell, "Negative Electron Affinity Devices", Clarendon Press, Oxford (1973).
- /39/ W.E. Spicer und R.L. Bell, Publ. Astron. Soc. Pac. 84, 110 (1972).
K.U. v. Raben, K.C. Lee, R.K. Chang und R.E. Benner, J. Appl. Phys. 55, 3907 (1984).
siehe auch /156/
- /40/ B. Brutschy und H. Haberland, J. Phys. E10, 90 (1977).
B. Brutschy und H. Haberland, J. Phys. E13, 150 (1980).
- /41/ G. Ertl und J. Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1986).

- /42/ R.G. Musket, W. McLean, C.A. Colmenares, D.M. Makowiecki und W.J. Siekhaus, Appl. Surface Sci. 10, 143 (1982).
- /43/ SAES Getters, Via Gallarate 215, I-20151 Mailand, Italien. Zur Funktionsweise siehe Manuals A72021, A72022, A72023.
- /44/ E.W. Plummer und W. Eberhardt, Adv. Chem. Phys. 49, 533 (1982).
- /45/ B. Feuerbacher in "Electron Spectroscopy for Surface Analysis", H. Ibach (Hg.), Springer, Berlin (1977), S. 151.
- /46/ B.E. Hayden, K.C. Prince, P.J. Davie, G. Paolucci und A.M. Bradshaw, Solid State Commun. 48, 325 (1983).
- /47/ N.D. Lang, Phys. Rev. B4, 4234 (1971).
- /48/ F.O. Goodman und H.Y. Wachman, "Dynamics of Gas-Surface Scattering", Academic Press, New York (1976).
- /49/ F.M. Penning, Naturwiss. 15, 818 (1927).
- F.M. Penning, Z. Phys. 46, 335 (1928).
- F.M. Penning, Z. Phys. 57, 723 (1929).
- F.M. Penning, Proc. Roy. Acad. Sci. (Amsterdam), 32, 341 (1929).
- F.M. Penning, Z. Phys. 72, 338 (1931).
- /50/ J. Hölzl und F.K. Schulte in "Springer Tracts in Modern Physics", Vol. 85, Springer, Berlin (1977).
- /51/ S. Fraga, J. Karwowski und K.M.S. Saxena, "Handbook of Atomic Data", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1976).
- /52/ P. Winkler und R.N. Porter, J. Chem. Phys. 61, 2038 (1974).
- /53/ M. Remy, J. Chem. Phys. 53, 2487 (1970).
- /54/ H. Haberland, Y.T. Lee und P.E. Siska, Adv. Chem. Phys. 45, 487 (1981).

- /55/ J.W. Gadzuk, J. Vac. Sci. Technol. 12, 287 (1975).
J.W. Gadzuk, Phys. Rev. B14, 2267 (1976).
- /56/ A. Burdick, Phys. Rev. 129, 138 (1963).
R.F. Janak, A.R. Williams und V.L. Moruzzi, Phys. Rev. B11, 1522 (1975).
- /57/ M.P. Seah, Surface Sci. 17, 132 (1969).
E.N. Sickafus, Rev. Sci. Instr. 42, 933 (1971).
- /58/ G. Ebbinghaus und A. Simon, Chem. Phys. 43, 117 (1980).
- /59/ F.J. Himpsel, J.A. Knapp und D.E. Eastman, Phys. Rev. B19, 2872 (1979).
- /60/ N.V. Smith und G.B. Fischer, Phys. Rev. B3, 3662 (1971).
- /61/ S.A. Lindgren und L. Walldén, Solid State Commun. 52, 283 (1980).
G. Paolucci, K.C. Prince, B.E. Hayden, P.J. Davie und A.M. Bradshaw, Solid State Commun. 52, 937 (1984).
- /62/ A. Niehaus, Adv. Chem. Phys. 45, 487 (1981).
- /63/ H.D. Hagstrum, Phys. Rev. 96, 336 (1954).
- /64/ H.D. Hagstrum in "Metals", R.F. Bunshah (Hg.), Wiley, New York (1972), S. 317.
- /65/ H.D. Hagstrum in "Electron and Ion Spectroscopy of Solids", L. Fiermans, J. Vennik und W. Dekeyser, Plenum, New York (1978).
- /66/ H.D. Hagstrum und G.E. Becker, Phys. Rev. B4, 4187 (1971).
H.D. Hagstrum, Phys. Rev. 150, 495 (1966).
H.D. Hagstrum, Phys. Rev. 159, 572 (1967).
- /67/ P. Heimann, J. Hermanson, H. Misoga und H. Neddermeyer, Surface Sci. 85, 263 (1979).

- /68/ R.T. Poole, J.G. Jenkin, J. Liesegang und R.C.G. Leckey, Phys. Rev. B11, 5179 (1975).
R.T. Poole, J.G. Jenkin, J. Liesegang und R.C.G. Leckey, Phys. Rev. B11, 5190 (1975).
- /69/ A.B. Kunz, Phys. Rev B2, 5015 (1970).
N.O. Lipari und A.B. Kunz, Phys. Rev B3, 491 (1971).
N.O. Lipari und A.B. Kunz, Phys. Rev B4, 4639 (1971).
- /70/ T. Forstman in "Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces", B. Feuerbacher, B. Fitton und R.F. Willis, Wiley, New York (1978).
M.C. Desjongueres und F. Cyrot-Lackmann, Surface Sci. 53, 429 (1975).
F. Cyrot-Lackmann, J. Phys. Chem. Solids 29, 1235 (1968).
- /71/ S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", Wiley, New York (1969).
- /72/ T. Gustafsson und E.W. Plummer, Solid State Commun. 17, 391 (1975).
C.L. Allyn, T. Gustafsson und E.W. Plummer, Solid State Commun. 24, 53 (1977).
- /73/ D.G. Streets und A.W. Potts, J.C.S. Faraday Trans. II 70, 1505 (1974).
J.A. Sell und A. Kuppermann, Chem. Phys. 33, 367 (1978).
- /74/ J. Kondo, Prog. Theoret. Phys. 32, 37 (1964).
J. Kondo in "Solid State Physics", F. Seitz und D. Turnbull (Hgg.), Academic Press, New York (1969), Band 23, S. 183.
- /75/ A.V. Phelps, Phys. Rev. 99, 1307 (1955).
- /76/ H.D. Hagstrum, Phys. Rev. Lett. 43, 1050 (1979).
- /77/ J.A. Appelbaum und D.R. Hamann, Phys. Rev. B6, 1122 (1972).
- /78/ J.P. Muscat und D.M. Newns, Surface Sci. 74, 355 (1978).

- /79/ S. Efrimu und H. Metiu, Surface Sci. 108, 329 (1981).
- /80/ V.L. Moruzzi, J.F. Janak und A.R. Williams, "Calculated Electronic Properties of Metals", Pergamon Press, New York (1978).
- /81/ S.H. Ritchie, Phys. Rev. 106, 874 (1957).
- /82/ G. Ebbinghaus, W. Braun und A. Simon, Z. Naturforschung 31b, 1219 (1976).
- /83/ R.G. Oswald und T.A. Callcott, Phys. Rev. B4, 4122 (1971).
- J.A. Smith und W. Pong, Phys. Rev. B12, 5931 (1975).
- /84/ L.-G. Petersson und S.-E. Karlsson, Proc. 5th Int. Conf. Vac. UV Rad. Phys. Vol. 2, S. 253, Montpellier (1977).
- L.-G. Petersson und S.-E. Karlsson, Physica Scripta 16, 425 (1977).
- /85/ E. Jensen und E.W. Plummer, Phys. Rev. Lett. 55, 1912 (1985).
- /86/ B. Woratschek, W. Sesselmann, J. Küppers, G. Ertl und H. Haberland, wird veröffentlicht.
- /87/ N.W. Ashcroft und D. Mermin, "Solid State Physics", Holt-Saunders International Edition, New York (1976).
- /88/ C.A. Moyer und K. Orvek, Surface Sci. 114, 295 (1982).
- /89/ F.v. Trentini und G. Doyen, persönliche Mitteilung.
- /90/ S.A. Lindgren und L. Walldén, Phys. Rev. B22, 5967 (1980).
- /91/ S.A. Lindgren und L. Wallden, Solid State Commun. 28, 283 (1978).
- /92/ E. Wimmer, J. Phys. F: Met. Phys. 13, 2313 (1983).

- /93/ Siehe E.G. Bauer in "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis", D.A. King und D.P. Woodruff (Hgg.), Elsevier, New York (1983), Band 3B, S. 1.
- /94/ I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 54, 2798 (1932).
- /95/ R.L. Gerlach und T.N. Rhodin, Surface Sci. 19, 403 (1970).
- /96/ R.W. Gurney, Phys. Rev. 47, 479 (1935).
- /97/ N.D. Lang und A.R. Williams, Phys. Rev. Lett 37, 212 (1976).
- /98/ H.H. Rothermund und K.J. Jacobi, Surface Sci. 126, 32 (1983).
- K. Markert und K. Wandelt, Surface Sci. 159, 24 (1985).
- /99/ N.D. Lang, S. Holloway und J.K. Nørskov, Surface Sci. 150, 24 (1985).
- /100/ A.H. Sommer, Photoemissive Materials, Wiley, New York (1968).
- /101/ W.E. Spicer, Appl. Phys. 12, 115 (1979) und die darin verzeichneten Referenzen.
- /102/ S.J. Yang und C.W. Bates (Jr.), Appl. Phys. Lett. 36, 675 (1980).
- /103/ W.E. Spicer, I. Lindau, C.-Y. Su, P.W. Chye und P. Pianetta, Appl. Phys. Lett. 33, 934 (1978).
- /104/ A. Simon, Z. anorg. allg. Chem. 395, 301 (1973).
- /105/ E. Rengade, Bull. Soc. Chim. France (4) 5, 994 (1909).
- E. Rengade, C. R. Acad. Sci. Paris 148, 1199 (1909).
- /106/ R.W.G. Wykoff, "Crystal Structure", 2. Auflage, Wiley, New York (1964).
- /107/ A. Simon, H.-J. Deiserroth, E. Westerbeck und B. Hillenkötter, Z. anorg. allg. Chem. 423, 203 (1976).
- /108/ A. Simon und E. Westerbeck, Z. anorg. allg. Chem. 428, 187 (1977).

- /109/ K.-R Tsai, P.M. Harris und E.N. Lassettre, J. Phys. Chem. 60, 345 (1956).
- /110/ H. Terry und H. Diamond, J. Chem. Soc., 2820 (1928).
- /111/ I.I. Vol'nov, "Peroxides, Superoxides, and Ozonids of Alkali and Alkaline Earth Metals", Monographs in Inorganic Chemistry, E.G. Rochow (Hg.), Plenum Press, New York (1966).
- /112/ N.-G. Vannerberg, Prog. Inorg. Chem. 4, 125 (1962).
- /113/ H. Föppl, Z. anorg. allg. Chem. 291, 12 (1957).
- /114/ V.A. Helms und W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 242, 201 (1939).
- /115/ W. Manchot und W. Kampschulte, Berichte der Deutschen Chem. Ges. 40, 4986 (1907).
- /116/ A.Simon, Naturwissensch. 53, 622 (1971).
- /117/ A. Barrie und F.J. Street, J. Electron. Spec. Rel. Phen. 7, 1 (1975).

S.A. Flodström, R.Z. Bachrach, R.S. Bauer und S.B.M. Hagström, Phys. Rev. Lett. 37, 1282 (1976).

A. Spitzer und H. Lüth, Surface Sci. 118, 121 (1982).
- /118/ N.J. Shevchik, J. Tejeda, M. Cardona und D.W. Langer, Phys. Stat. Sol. B59, 87 (1973).

N.J. Shevchik, J. Tejeda, M. Cardona und D.W. Langer, Phys. Stat. Sol. B60, 345 (1973).

D. E. Eastman und J.L. Freeouf, Phys. Rev. Lett. 34, 395 (1975).
- /119/ N. Jonathan, A. Morris, M. Okuda, D.J. Smith und K.J. Ross in "Electron Spectroscopy", D.A. Shirley (Hg.), North Holland, Amsterdam (1972), S. 345.
- /120/ C.-Y. Su, I. Lindau, P.W. Chye, S.-J. Oh und W.E. Spicer, J. Electr. Spec. Rel. Phen. 31, 221 (1983).
- /121/ C.-Y. Su, I. Lindau und W.E. Spicer, Chem. Phys. Lett. 87, 523 (1982).

- /122/ K. Wandelt, Surface Sci. Reports 2, 1 (1982).
- /123/ K.C. Prince und M.E. Kordes, Appl. Surface Sci. 22/23, 469 (1985).
- /124/ B. Feuerbacher, Proc. 7th Int. Vac. Congr., 1149, Wien (1977).
- /125/ R.G. Oswald und T.A. Calcott, Phys. Rev. B4, 4122 (1971).
- /126/ E.A. Stern und R.A. Farrel, Phys. Rev. 120, 130 (1960).

D. Pines, "Elementary Excitation in Solids", Benjamin, New York (1963).
- /127/ G. Pirug, G. Broden und H.P. Bonzel, Surface Sci. 94, 323 (1980).
- /128/ U.S. Whang, E.T. Arakawa und T.A. Callcott, J. Opt. Soc. Am. 61, 740 (1971).
- /129/ A. Simon, Z. anorg. allg. Chem. 422, 208 (1976).
- /130/ V. Penka, "Geordnete Adsorptionsphasen von Wasserstoff auf der Ni(110)-Oberfläche", Dissertation, Universität München (1985).

R.J. Behm, K. Christmann, G. Ertl, V. Penka und R. Schwankner in "The Structure of Surfaces", Springer Series in Surface Science, M.A. van Hove und S.Y. Tong (Hgg.), Springer, Berlin (1984), S.257.

K. Christmann, V. Penka, R.J. Behm, F. Chehab und G. Ertl, Solid State Comm. 51, 487 (1984).

V. Penka, R.J. Behm und G. Ertl, J. Vac. Sci. Technol., im Druck.
- /131/ B. Lewis und J.C. Anderson, "Nucleation and Growth of Thin Films", Academic Press, London (1978).
- /132/ A.F. Hollemann und E. Wiberg, "Lehrbuch der anorganischen Chemie", 81.-90. Auflage, de Gruyter, Berlin (1976), S. 730.
- /133/ M.A. van Hove in "The Nature of the Surface Chemical Bond", T.N. Rhodin und G. Ertl (Hgg.) North Holland Publishing Company, New York (1979), S. 275.

- /134/ A. Simon, persönliche Mitteilung.
- /135/ C. Wijers, M.R. Adriaens und B. Feuerbacher, Surface Sci. 80, 317 (1979).
- /136/ M. Krauss, D. Neumann, A.C. Wahl, G. Das und W. Zemke, Phys. Rev. A7, 69 (1973).
- /137/ P.H. Krupenie, J. Phys. Chem. Ref. Data 1, 423 (1972).
- /138/ B.J. Moss und W.A. Goddard III, J. Chem. Phys. 63, 3523 (1975).
- /139/ G. Doyen und G. Ertl, J. Chem. Phys. 68, 5417 (1978).
- /140/ C.E. Moore, U.S. Natl. Bur. Stand. Circ. 467 (1949), Band 1.
- /141/ A. Spitzer und H. Lüth, Surface Sci. 118, 121 (1982).
- /142/ J. Küppers und G. Ertl, Surface Sci. 77, L647 (1978).
- C. Benndorf, A. Hohlfeld, C. Nöbl und F. Thieme, Le Vide et les Couches Minces Supp. 201, 263, Cannes (1980).
- /143/ D.R. Lloyd, C.M. Quinn und N.V. Richardson, Surface Sci. 68, 419 (1977).
- /144/ W. Gardy und W.J.O. Thomas, J. Chem. Phys. 24, 439 (1956).
- H. Moesta, "Chemisorption und Ionisation in Metall-Metall-Systemen", Springer Verlag, Berlin (1968).
- /145/ W. Heimann, E.-L. Hoene, S. Jeric und E. Kansky, Exp. Tech. Phys. 21, 193, 325, 431 (1973).
- /146/ N. Cabrera und N.F. Mott, Rept. Prog. Phys. 12, 163 (1948-1949).
- N.F. Mott, Trans. Faraday Soc. 43, 429 (1947).
- /147/ F.P. Fehlner und N.F. Mott, Oxidation of Metals 2, 59 (1970).
- /148/ S.R.J. Saunders, Sci. Prog. Oxf. 63, 163 (1976).

- /149/ C. R. Helms und W.E. Spicer, Phys. Rev. Lett. 28, 565 (1972).
- /150/ K.A. Kress und G.J. Lapeyre, Phys. Rev. Lett. 28, 1639 (1972).
- /151/ J.V. Cathcart, L.L. Hall und G.P. Smith, Acta Meta. 5, 245 (1957).
- /152/ J.V. Cathcart und G.P. Smith, J. Electrochem. Soc. 107, 141 (1960).
- /153/ W. Sesselmann und T.J. Chuang, Surface Sci. 162, 1007 (1985).
W. Sesselmann und T.J. Chuang, J. Vac. Sci. Technol. B5, 1507 (1985).
T.J. Chuang, I. Hussla und W. Sesselmann in "Laser Processing and Diagnostics", D. Bäuerle (Hrsg.), Springer, Heidelberg (1984), S. 300.
M. Bowker und K.C. Waugh, Surface Sci. 134, 639 (1983).
- /154/ W. Sesselmann und T.J. Chuang, Surface Sci., im Druck.
- /155/ C. Ocal, S. Ferrer und N. Garcia, Surface Sci. 162, 558 (1985).
- /156/ G. Ebbinghaus und A. Simon, J. Appl. Phys. 50, 8252 (1979).
- /157/ N.V. Smith in "Photoemission Spectroscopy of metals", CRC Critical Reviews in Solid State Sciences, D.E. Schuele und R.W. Hoffmann (Hrsg.), The Chemical Rubber Co., Cleveland (1971), S. 45.
D.E. Eastman, Metals 411 (1972).
M. Cardona, Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math. Naturwiss. Reihe 25, 204 (1976).
G. Schön, Acta Chem. Scand. 27, 2623 (1975).
G. Schön, Surface Sci. 35, 96 (1973).
S.W. Gaarenstroom und N. Winograd, J. Chem. Phys. 67, 3500 (1977).

- /158/ J.E. Rowe und G. Margaritondo, Phys. Lett. 57A, 314 (1976).
- /159/ F.H.P.M. Habraken, G.A. Bootsma, P. Hofmann, S. Hachicha und A.M. Bradshaw, Surface Sci. 88, 285 (1979).
- /160/ R.L. Bell, zitiert als "private communication" in Referenz /35/.
- /161/ P. Soukiassian, R. Riwan, Y. Borensztein und J. Lecante, J. Phys. C17, 1761 (1984).
- /162/ G. Pirug, H.P. Bonzel und G. Brodén, Surface Sci. 122, 1 (1982).
- /163/ G. Brodén, G. Pirug und H.P. Bonzel, Chem. Phys. Lett. 73, 506 (1980).
- /164/ Ch. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik", R. Oldenburg Verlag, München (1973).
- /165/ E.L. Garfunkel und G.A. Somorjai, Surface Sci. 115, 441 (1982).
- /166/ S.A. Lindgren und L. Walldén, Chem. Phys. Lett. 64, 239 (1979).
S.A. Lindgren und L. Walldén, Surface Sci. 89, 319 (1979).
- /167/ A. de Passillé, Ann. Chim. (11) 5, 83, 145 (1936).
- /168/ M. Randall, R.F. Nielsen und G.H. West, Ind. Engg. Chem. 23, 388, 400 (1931).
- /169/ E. Rengade, Compt. rend. 146, 131 (1908).
- /170/ S.Z. Makarov und N.K. Grigor'eva, Bull. Acad. Sci. U.S.S.R., Div. Chem. Sci. 1954, 323.
- /171/ M. Centnerszwer und M. Blumenthal, Bull. intern. acad. polon. Sci. A1933, 499.
R. de Forcrand, Compt. rend. 150, 1399 (1910).
- /172/ L.J. Gay-Lussac und L.J. Thénard, Recherches Physico-Chimiques, Band 1, S.126, Paris (1811).
- /173/ F.A. Cotton und G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 4. Auflage, Wiley, New York (1980).

- /174/ J.G. van Ommer, W.J. Bolink, J. Prasad und P. Mars, J. Catalysis 38, 120 (1975).
- /175/ M.E. Dry, T. Shingles, L.J. Boshoff und G.J. Ousthuizen, J. Catalysis 15, 190 (1969).
- /176/ M. Kiskinova, G. Rangelov und L. Surnev, Surface Sci. 150, 339 (1985).
- /177/ C.T. Campbell und T.N. Taylor, Surface Sci. 118, 401 (1982).
- /178/ M. Kiskinova, L. Surnev und G. Bliznakow, Surface Sci. 104, 240 (1981).
- /179/ R.A. Marbrow und R.M. Lambert, Surface Sci. 61, 329 (1976).
- /180/ O.C.M. Davies und F.W. Rixon, Phil. Mag. (6) 42, 261 (1921).
- /181/ E. Rengade, Compt. rend. 146, 129 (1908).
- /182/ P.W. Gilles und J.L. Margrave, J. Phys. Chem. 60, 1333 (1956).
R. de Forcrand, Compt. rend. 158, 843 (1914).
- /183/ T.N. Rhodin und J.W. Gadzuk in "The Nature of the Surface Chemical Bond", T.N. Rhodin und G. Ertl (Hgg.) North Holland Publishing Company, New York (1979), S. 113.
T. Gustafsson und E.W. Plummer in "Photoemission from Surfaces", B. Feuerbacher, B. Fitton und R. Willis, Wiley, London (1977).
- /184/ G. Blyholder, J. Phys. Chem. 68, 2772 (1964).
- /185/ F.J. Himpsel und Th. Fauster, Phys. Rev. Lett. 49, 1583 (1982).
Th. Fauster und F.J. Himpsel, Phys. Rev. B27, 1390 (1983).
F.P. Netzer, R.A. Wille und J.A.D. Matthew, Solid State Commun. 21, 97 (1977).
G.W. Rubloff, Solid State Commun. 26, 523 (1978).

- /186/ H.H. Storck, N. Golumbic und R.B. Anderson in "The Fischer-Tropsch and Related Reactions", Wiley, New York (1951).
- G.A. Mills und F.W. Steffgen, *Catalysis Rev.* 8, 159 (1973).
- M.A. Vannice, *J. Catalysis* 37, 449, 462 (1975).
- /187/ G. Brodén, G. Gafner und H.P. Bonzel, *Surface Sci.* 84, 295 (1979).
- /188/ N.K. Ray und A.B. Anderson, *Surface Sci.* 125, 803 (1983).
- /189/ J. Benziger und R.J. Madix, *Surface Sci.* 94, 119 (1980).
- /190/ U. Seip, "Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an einer adsorbatbelegten Fe(111)-Oberfläche", Dissertation, Universität München (1985).
- U. Seip, I.C. Bassignana, J. Küppers und G. Ertl, *Surface Sci.* 160, 400 (1985).
- /191/ J.E. Crowell, E.L. Garfunkel und G.A. Somorjai, *Surface Sci.* 121, 303 (1982).
- /192/ F.M. Hoffmann und R.A. dePaola, *Phys. Rev. Lett.* 52, 1697 (1984).
- F.M. Hoffmann und R.A. dePaola, *J. Vac. Sci. Technol.* A2, 1339 (1984).
- /193/ M.P. Kiskinova, G. Pirug und H.P. Bonzel, *Surface Sci.* 133, 321 (1983).
- S.R. Kelemen, A. Kaldar und D.J. Dwyer, *Surface Sci.* 121, 45 (1982).
- /194/ H.P. Bonzel, *J. Vac. Sci. Technol.* A2, 866 (1984).
- /195/ D. Heskett, I. Strathy und E.W. Plummer, *Proc. 17th User Meeting, SRC, University of Wisconsin, Madison* (1984).
- W. Eberhardt, F.M. Hoffmann, R. dePaola, D. Heskett, I. Strathy, E.W. Plummer und H.R. Moser, *Phys. Rev. Lett.* 54, 1856 (1985).

- /196/ H.S. Luftman, Y.-M. Sun und J.M. White, Appl. Surface Sci. 19, 59 (1984).
- J.J. Weimer, E. Umbach und D. Menzel, Surface Sci. 155, 12 (1985).
- B.M.W. Trapnell, Proc. Roy. Soc. (London) A218, 566 (1953).

LEBENS LAUF

1. März 1954 geboren in Wegscheid/Ndb. als Sohn des Polizeibeamten Franz Woratschek und seiner Frau Elisabeth, geb. Schrägle.
- 1957 Umzug nach Landshut.
- 1960 Einschulung in Landshut.
- 1964 Überwechseln an das Hans Leinberger-Gymnasium in Landshut.
- Juni 1974 Abitur am Hans Leinberger Gymnasium.
- November 1974 Immatrikulation an der Ludwig-Maximilians-Universität München in den Studienfächern Germanistik und Publizistik.
- November 1975 Immatrikulation an der Technischen Universität München im Studienfach Chemie.
- April 1978 Diplomvorprüfung im Studienfach Chemie.
- Mai 1978 Immatrikulation an der Ludwigs-Maximilians-Universität München im Studienfach Chemie.
- November 1980 Diplomhauptprüfung im Studienfach Chemie.
- Januar 1981 Beginn der Diplomarbeit über "Streuung metastabiler Edelgasatome an Alkalihalogenid Oberflächen" am Institut für Physikalische Chemie der Ludwigs-Maximilians-Universität München, Lehrstuhl Prof. Dr. G. Ertl.
- März 1982 Beginn der Arbeit zu einer Dissertation am Institut für Physikalische Chemie der Ludwigs-Maximilians-Universität München, Lehrstuhl Prof. Dr. G. Ertl.

